

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem

Přírodovědecká fakulta



Studijní opora pro dvouoborové kombinované bakalářské studium

**Seminární cvičení
z organické chemie**

Autorka

RNDr. Nguyễn Thị Thu Hương, Ph.D.

Ústí nad Labem
2013

Obsah

1. Přehled organických sloučenin
2. Názvosloví organických sloučenin
3. Prostorová stavba organických molekul
4. Vazba v organických molekulách
5. Přehled organických reakcí
6. Použitá literatura

PŘEHLED ORGANICKÝCH SLOUČENIN

Organické sloučeniny dělíme do dvou velkých skupin. První skupinou jsou *uhlovodíky*, obsahující jen uhlík a vodík, druhou *deriváty uhlovodíků*, obsahující ještě jiný prvek či prvky. Deriváty teoreticky odvozujeme spojením uhlovodíkového zbytku s funkční skupinou. Uhlovodíkovým zbytkem, obecně označovaným R (podle jeho dříve používaného názvu radikál) rozumíme to, co zbývá z uhlovodíku po odtržení jednoho nebo více atomů vodíku. *Funkční* neboli *charakteristická skupina* je atom nebo skupina atomů, která uděluje derivátu uhlovodíku jeho charakteristické vlastnosti.

UHLOVODÍKY

ALKANY A CYKLOALKANY

Alkany a cykloalkany C_nH_m jsou nasycené uhlovodíky, tedy sloučeniny obsahující pouze jednoduché vazby C-H a C-C.

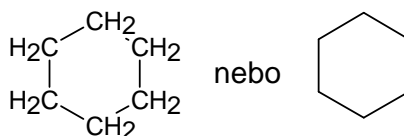
Název	Vzorec	Název	Vzorec	Název	Vzorec
		Dekan	$C_{10}H_{22}$	Eikosan	$C_{20}H_{42}$
Methan	CH_4	Undekan	$C_{11}H_{24}$	Heneikosan	$C_{21}H_{44}$
Ethan	C_2H_6	Dodekan	$C_{12}H_{26}$	Doeikosan	$C_{22}H_{46}$
Propan	C_3H_8	Tridekan	$C_{13}H_{28}$	Trieikosan	$C_{23}H_{48}$
Butan	C_4H_{10}	Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	Triakontan	$C_{30}H_{62}$
Pentan	C_5H_{12}	Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	Hentriakontan	$C_{31}H_{64}$
Hexan	C_6H_{14}	Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	Dotriakontan	$C_{32}H_{66}$
Heptan	C_7H_{16}	Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	tritriakontan	$C_{33}H_{68}$
Oktan	C_8H_{18}	Oktadekan	$C_{18}H_{38}$	Tetrakontan	$C_{40}H_{82}$
Nonan	C_9H_{20}	Nonadekan	$C_{19}H_{40}$	Pentakontan	$C_{50}H_{102}$

Methan $CH_4(g)$ je hlavní složkou zemního plynu, užívá se jako palivo a k výrobě různých sloučenin (chloroderiváty methanu, vodíku, kyanovodíku, sirouhlíku, acetyleny, sazí).

Propan $CH_3CH_2CH_3(g)$ a **butan** $CH_3(CH_2)_2CH_3(g)$ Směs propanu a s butanen se užívá jako palivo do vařiců.

Petroether(l) je směs pěti a šestiuhlíkatých alkanů. Získává se frakční destilací ropy a užívá se jako rozpouštědlo.

Cyklohexan $C_6H_{12}(l)$ je rovněž obsažen v ropných destilátech. Slouží jako rozpouštědlo a jako surovina pro výrobu polyamidů (textil, lana, ozubená kola, obroučky brýlí, hřebeny).



ALKENY

Alkeny C_nH_{2n} jsou nenasycené uhlovodíky s dvojnou vazbou $C=C$.

Ethen, ethylen $CH_2=CH_2(g)$, **propen**, propylen $CH_2=CH-CH_3(g)$ vznikají ve velkých množstvích při pyrolýze zemního plynu a při krakování frakcí ropy. Je základní surovinou organické průmyslové chemie, výroba polyethylenu, polypropylenu (láhve, hadice, potrubí, fólie).

ALKYNY

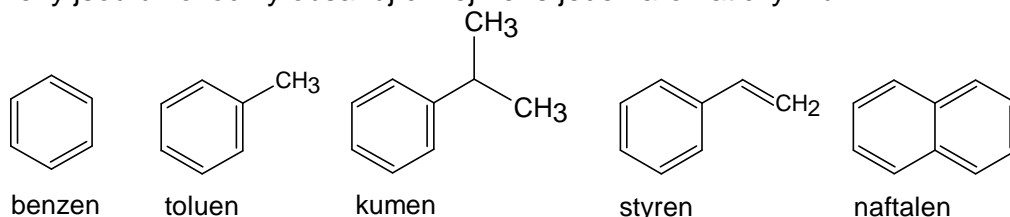
Alkyny jsou nenasycené uhlovodíky s trojnou vazbou $C\equiv C$.

Ethyn, acetylen $CH\equiv CH(g)$ se vyrábí petrochemicky pyrolýzou methanu, nebo starším způsobem, hydrolýzou karbidu vápníku CaC_2 . Acetylen je významnou surovinou chemického průmyslu. Používá se ke sváření.



ARENY

Areny jsou uhlovodíky obsahující nejméně jeden aromatický kruh.



Benzen $C_6H_6(l)$ je kancerogenní. Benzen slouží jako rozpouštědlo a surovina pro výrobu mnoha organických sloučenin.

Toluen $C_6H_5CH_3(l)$,

Xylen $C_6H_4(CH_3)_2(l)$ se užívají jako rozpouštědla a jako chemické suroviny pro výrobu benzendikarboxylových kyselin.

Kumen $C_6H_5CH(CH_3)_2(l)$ se používá k výrobě fenolu a acetonu.

Styren $C_6H_5CH=CH_2(l)$ používá se výrobě polystyrenu (hračky, misky, lžičky, pěnový izolační materiál ve stavebnictví, chladírenství).

Naftalen $C_{10}H_8(s)$ je surovinou pro výrobu mnoha aromatických sloučenin, zvláště pak kyseliny ftalové.

DERIVÁTY UHLOVODÍKŮ

HALOGENOVÉ DERIVÁTY RX

Halogenové deriváty (halogenidy) jsou sloučeniny obsahující jednovaznou skupinu halogenovou $-X$.

Chlormethan, methylchlorid $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ se užívá jako náplň do chladicích zařízení a jako methylační činidlo v organické syntéze.

Dichlormethan, methyldichlorid $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ je významné rozpouštědlo nepolárních sloučenin.

Trichlormethan, chloroform $\text{CHCl}_3(\text{l})$ je rovněž rozpouštědlo nepolárních sloučenin. Dříve se užíval k narkózám.

Tetrachlormethan, chlorid uhličitý $\text{CCl}_4(\text{l})$ slouží též jako rozpouštědlo a dřív byl používán jako hasivo.

Trichlorethen, trichlorethylen $\text{CCl}_2=\text{CHCl}(\text{l})$ se užívá k chemickému čištění.

Chlorethen, vinylchlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}(\text{l})$ je surovinou pro výrobu plastu PVC (truby, plastová okna, podlahové krytiny, umělé kožešiny, fólie, filmy, hračky).

2-Chlorbuta-1,3-dien, chloropren $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{l})$ slouží k výrobě chloroprenové kaučuku.

Chlorbenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{l})$ je surovinou k syntézám mnoha aromatických sloučenin.

Tetrafluorethen, tetrafluorethylen $\text{CF}_2=\text{CF}_2(\text{g})$ je surovinou pro výrobu plastu teflonu.

Trijodmethan, jodoform $\text{CHI}_3(\text{s})$

DUSÍKATÉ DERIVÁTY RNH_2 , RNO , RNO_2

NITROSLOUČENINY RNO_2

Nitrobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{l})$ používá se k výrobě anilinu.

2,4,6-Trinitrotoluen $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{s})$ je průmyslová a vojenská trhavina

AMINY RNH_2

Methylamin $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{g})$, **dimethylamin** $(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{g})$, **trimethylamin** $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{g})$ se užívají k organickým syntézám.

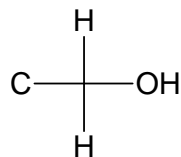
Hexamethylendiamin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2(\text{s})$ je důležitou surovinou při výrobě syntetických vláken.

Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l})$ je výchozí surovina při výrobě různých aromatických sloučenin, diazobarviv.

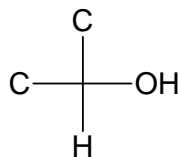
p-Fenylendiamin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ je součástí mnoha fotografických vývojek.

KYSLÍKATÉ DERIVÁTY

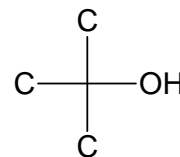
ALKOHOLY ROH : dělí se na primární, sekundární a terciární podle toho, kolik C-C vazeb má uhlíkový atom nesoucí hydroxylovou skupinu.



primární alkohol



sekundární alkohol



terciární alkohol

Methanol, methylalkohol CH_3OH (l) je prudce jedovatý. Vyrábí se ze syntézního plynu a užívá se jako rozpouštědlo, k výrobě formaldehydu a různých methylesterů.

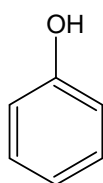
Ethanol, ethylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (l) má mírné dezinfekční účinky. Vyrábí se hydratací ethenu. Ethanol se užívá jako rozpouštědlo a jako surovina pro výrobě acetaldehydu, ethalchloridu a různých ethylesterů. Pro laboratorní účely se denaturuje např. benzínem, aby byl nepoživatelný. Pro účel výroby lihovin se vyrábí biotechnologickou fermentací glukosy.

Cyklohexanol $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ (l) je surovinou pro výrobu syntetických vláken.

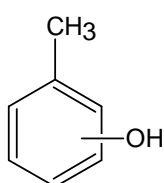
Ethan-1,2-diol, ethylenglykol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (l) je základní složkou nemrznoucích chladicích kapalin a též slouží k výrobě plastů.

Propan-1,2,3-triol, glycerol (dříve glycerin) $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (l) Užívá se v kosmetice, potravinářství a ve farmacii. Jeho ester s kyselinou dusičnou – *glyceroltrinitrát* (nazývaný nesprávně nitroglycerin) je výbušnina a lék proti některým srdečním chorobám.

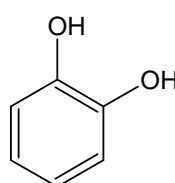
FENOLY ArOH



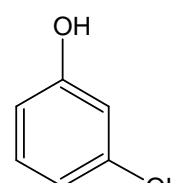
fenol



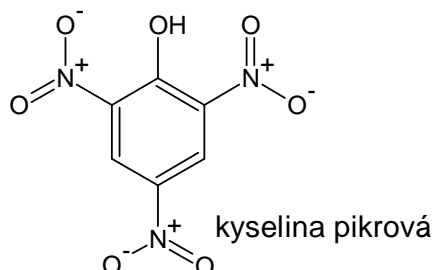
kresoly



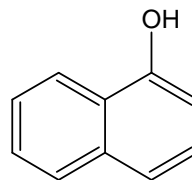
pyrokatechol



resorcin



kyselina pikrová



1-naftol

Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (s) je surovinou pro výrobu mnoha aromatických sloučenin a plastů. 2,4,6-trinitrofenol neboli kyselina pikrová je silně kyselá a explozivní sloučenina.

Kresoly $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (l)

Pyrokatechol, benzen-1,2-diol(s) , **Hydrochinon**, benzen-1,4-diol(s) jsou složky mnoha fotografických vývojek.

Resorcin, benzen-1,3-diol(s) se užívá v dermatologii.

1-Naftol(s), **2-naftol**(s) jsou surovinami pro výrobu barviv.

ETHERY ROR

Diethylether $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (l) užívá se jako rozpouštědlo, má narkotické účinky.

ALDEHYDY RCHO

Methanal, formaldehyd HCHO (g) je surovinou pro výrobu řady plastů.

Ethanal, acetaldehyd CH_3CHO (l) slouží k výrobě octové kyseliny, butan-1-olu, a dalších látek.

Benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (l) je surovinou při syntézách aromatických sloučenin.

KETONY RCOR

Aceton, propanon $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l})$ je výborné ale jedovaté rozpouštědlo.

Cyklohexanon $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}(\text{l})$ výchozí látka pro výrobu kyseliny adipové a ϵ -kaprolaktamu – pro průmyslovou produkci syntetických vláken.

KARBOXYLOVÉ KYSELINY RCOOH

Kyselina mravenčí, methanová kyselina $\text{HCOOH}(\text{l})$ užívá se ke konzervování potravin.

Kyselina octová, ethanová kyselina $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ slouží jako rozpouštědlo a acetylační činidlo.

Kyselina máselná, butanová kyselina $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}(\text{l})$ nepříjemně zapáchá. Je obsažena např. v potu a ve žluklém másle.

Kyselina palmitová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}(\text{s})$, **kyselina stearová** $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}(\text{s})$, **kyselina olejová** $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}(\text{s})$ jsou mastné kyseliny nejčastěji se vyskytující ve formě esterů s glycerolem v tucích a rostlinných olejích.

Kyselina šťavelová $(\text{COOH})_2(\text{s})$

Kyselina adipová $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}(\text{s})$ je surovinou pro výrobu syntetických vláken.

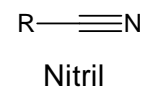
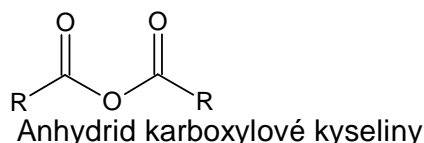
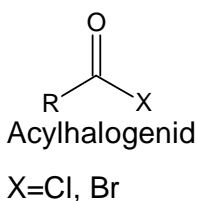
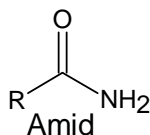
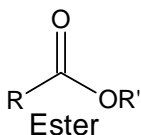
Kyselina maleinová, cis-butendiová kyselina $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}(\text{s})$ používá se k výrobě plastů.

Kyselina benzoová $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$ užívá se jako konzervační prostředek a surovina pro výrobu mnoha aromatických látek.

Kyselina ftalová, benzen-1,2-dikarboxylová kyselina $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{s})$ používá se k výrobě plastů.

Kyselina tereftalová, benzen-1,4-dikarboxylová kyselina $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{s})$ používá se k výrobě syntetických vláken.

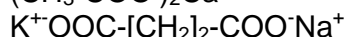
FUNKČNÍ DERIVÁTY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN



SOLI



kalcium-diacetát



kalium-natrium-sukcinát

Sodné soli mastných kyselin – tuhá mýdla

Draselné soli mastných kyselin – tekutá mýdla

ESTERY



Ethylacetát $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l})$ rozpouštědlo

Isoamylacetát $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{l})$ bananový olej

Vinylacetát $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2(\text{l})$ slouží k výrobě polyvinylacetátu (latex – emulzní nátěrové hmoty) a polyvinylalkoholu (lepidla).

Estery kyseliny akrylové $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ a methakrylové $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ používají se v výrobě platů – polyakrylátů (organické sklo do letadel a automobilů, optické čočky, zubní protézy).

Triacylglyceroly tuky a rostlinné oleje.

ANHYDRIDY RCOOOCR

Ftalanhydrid, anhydrid kyseliny ftalové $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3(\text{s})$ slouží k výrobě plastů, alkydových pryskyřic (odolné a lesklé nátěrové hmoty).

HALOGENIDY RCOX

Acetylchlorid $\text{CH}_3\text{COCl}(\text{l})$

AMIDY RCONH_2

N,N-Dimethylformamid $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ rozpouštědlo

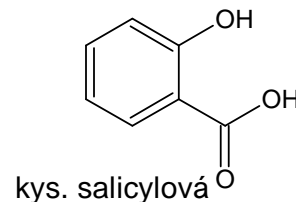
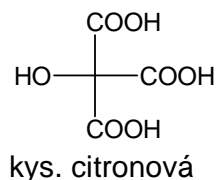
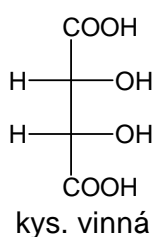
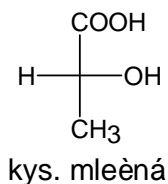
NITRILY RCN

Acetonitril $\text{CH}_3\text{CN}(\text{l})$ výborné ale prudce jedovaté rozpouštědlo.

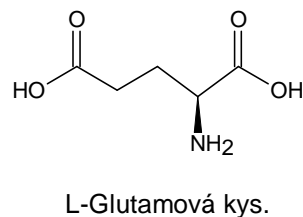
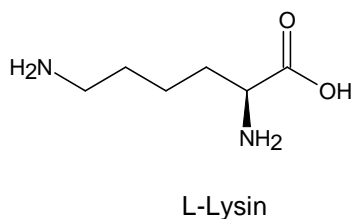
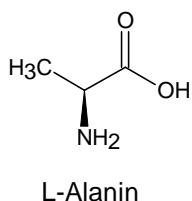
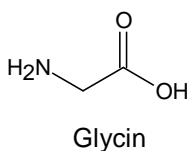
Akrylonitril $\text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{l})$ je rovněž velmi jedovatý a užívá se k výrobě syntetických vláken.

SUBSTITUČNÍ DERIVÁTY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

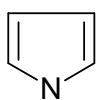
HYDROXYKYSELINY



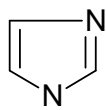
AMINOKYSELINY



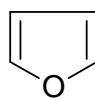
HETEROCYKLIČKÉ SLOUČENINY



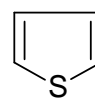
1H-Pyrrol



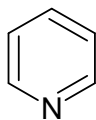
1H-Imidazol



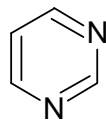
Furan



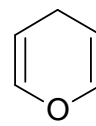
Thiofen



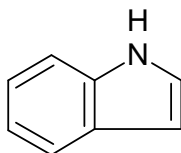
Pyridin



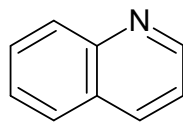
Pyrimidin



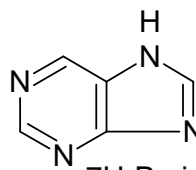
4H-Pyran



1H-Indol



Chinolin



7H-Purin

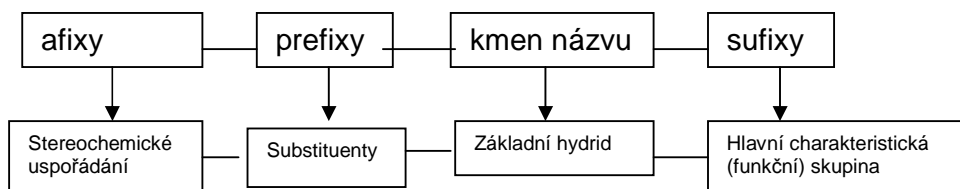
NÁZVOSLOVÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN

Názvy: systematický, triviální, semisystematický

Nomenklaturní principy: substituční, skupinově funkční, (skeletový a funkční) záměnný, aditivní, subtraktivní, konjunktivní. V organickém názvosloví je nejčastěji používán substituční princip.

Strukturní složky a název

- Hlavní charakteristická (funkční) skupina je vyjádřena **sufixem** (zakončením)
- Základní hydrid je vyjádřen **kmenem názvu**
- Substituenty jsou vyjádřeny **prefixy** řazenými podle abecedy
- Stereochemické uspořádání je vyjádřeno **afixy**.



Postup při vytváření názvu

- Určit nejvhodnější nomenklaturní princip
- Určit hlavní charakteristickou (funkční) skupinu
- Určit a pojmenovat základní hydrid eventuálně i hlavní charakteristickou (funkční) skupinu, příp. očíslovat
- Určit infixy a prefixy
- Sestavit složky do úplného názvu

Priorita řetězců - Výběr hlavního řetězce

- Maximální počet substituentů odpovídajících hlavní skupině
- Maximální počet násobných vazeb
- Maximální délka
- Maximální počet dvojných vazeb
- Nejnižší soubor lokantů pro hlavní skupiny
- Nejnižší lokanty určující polohu násobných vazeb
- Nejnižší lokanty určující polohu dvojných vazeb
- Maximální počet substituentů
- Nejnižší lokanty určující polohu substituentů
- Substituent první v abecedním pořadí je substituentem hlavního řetězce

Priorita kruhových systémů

- Heterocyklický systém je nadřazen karbocyklickému
- Systém obsahující heteroatom v pořadí: N>O>S>Se>B>P>As>Si>Sn

3. Systém s největším počtem kruhů
4. Systém s větším individuálním kruhem

Pro složitější systémy, složené z cyklických jader a alifatických řetězců, se snažíme použít názvu nejjednoduššího a z hlediska chemika nejučelnějšího. Jako hlavní hydrid zvolíme buď alifatický řetězec nebo cyklický zbytek, který uvádí:

- a. větší počet hlavních skupin
- b. větší počet substituentů
- c. menší strukturní jednotky jako substituenty větších.

Pořadí prefixů

Prefixy označující změny ve struktuře základního hydridu označujeme jako neoddělitelné prefixy a zařazujeme je podle zvláštních pokynů.

a) Neoddělitelné prefixy označují:

1. Tvorbu kruhu: cyklo, bicyklo, spiro, ...
2. Záměnu atomu uhlíku za jiný: oxa, aza, azonia...
3. Změnu polohy atomů: *iso*, *sek-*, *terc-*
4. Můstky: ethano, epoxy

b) Prefixy označující substituci jsou oddělitelné a zařazujeme je podle abecedy

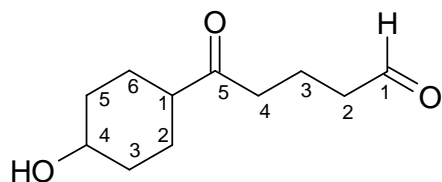
Priorita charakteristických (funkčních) skupin

Obecné skupiny sloučenin v pořadí s klesající prioritou pro volbu a pojmenování charakteristické skupiny

Radikály a ionty	operace	sufix	koncovka předpony pro substituent	koncovka předpony pro záměnu
1. Radikály 2. Anionty	odnětí H ⁻ odnětí H ⁺	-yl -id -it -át	- -idyl -	- -ida -
3. Kationty	adice H ⁻ odnětí H ⁻ adice H ⁺	- uid -ylium -ium	-ato -uidyl -yliumyl -io -iumyl -onio	- -uida -ylia -
4. Zwitteriontové sloučeniny		-onium patříčné přípony řazené v pořadí -ium, -ylium, -id, -uid.		-onia
Skupiny	Vzorec	Prefix	Sufix	
5. Karboxylové kyseliny	-COOH -(C)OOH	karboxy-	-karboxylová kyselina -ová kyselina	
6. Sulfonové kyseliny	-SO ₃ H	sulfo-	-sulfonová kyselina	
7. Anhydridy	-CO-O-CO- -(C)O-O-(C)O-	- -	-karboxanhydrid -anhydrid	
8. Estery	-COOR -(C)OOR	(R)-oxykarbonyl- -	-(R)...karboxylát -(R)...oát	

9. Acylhalogenidy	-COX -(C)OX	halogenkarbonyl- -	-karbonylhalogenid -oylhalogenid
10. Amidy	-CONH ₂ -(C)ONH ₂	karbamoyl- -	-karboxamid -amid
11. Nitril	-CN -(C)N	kyan- -	-karbonitril -nitril
12. Aldehydy	-CHO -(C)HO	formyl- oxo-	-karbaldehyd -al
13. Ketony	>C=O	oxo-	-on
14. Alkoholy, fenoly	-OH	hydroxy-	-ol
15. Thioly	-SH	sulfanyl-	-thiol
16. Hydroperoxydy	-O-OH	hydroperoxy-	-
17. Aminy	-NH ₂	amino-	-amin
18. Iminy	=NH ₂	imino-	-imin
19. Etery	-OR	(R)-oxy-	-
20. Sulfidy	-SR	(R)-sulfanyl-	-
21. Peroxydy	-O-O-R	(R)-peroxy	-

Jak tvořit názvy



Hlavní skupina:

Základní hydrid:

Číslování základního hydridu:

Substituenty:

H-C=O

C-C-C-C-C

C-C-C-C-C

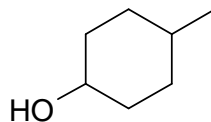
5 4 3 2 1

C=O

al

pentan

oxo



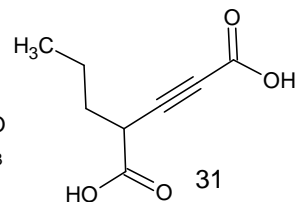
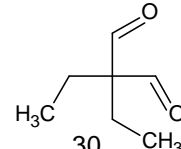
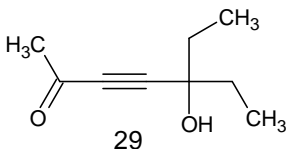
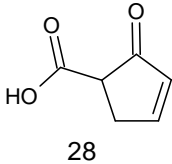
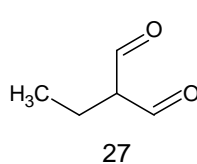
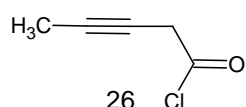
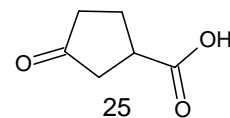
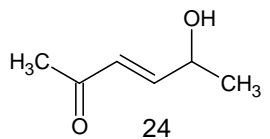
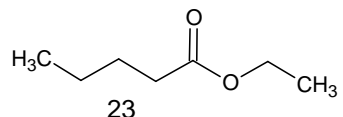
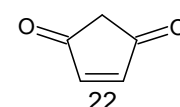
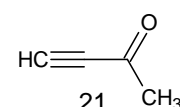
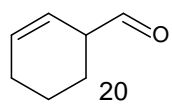
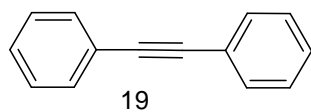
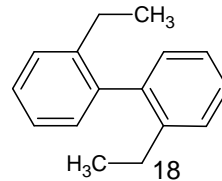
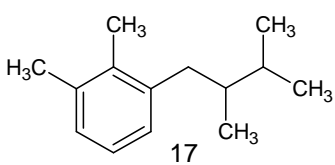
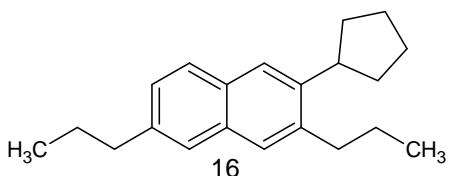
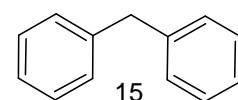
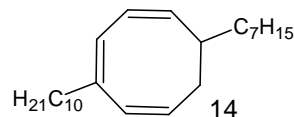
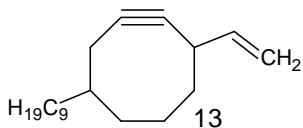
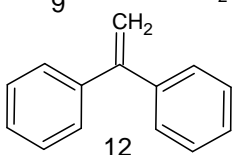
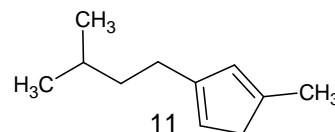
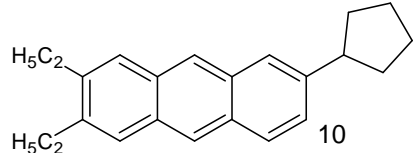
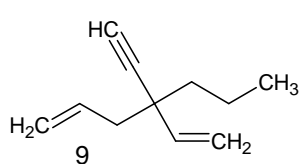
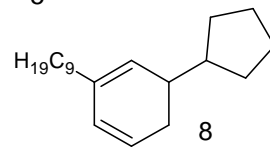
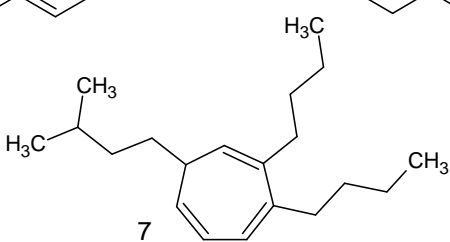
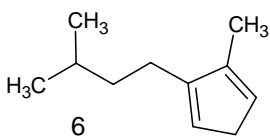
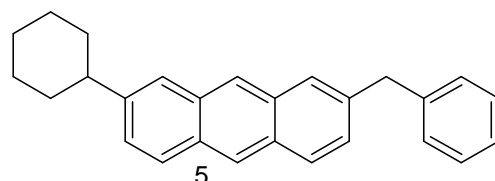
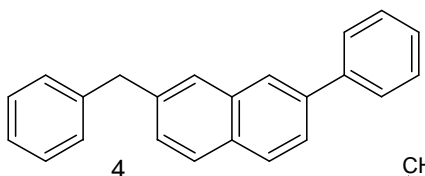
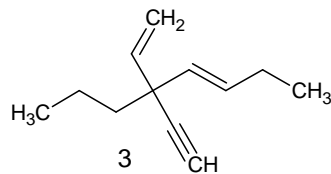
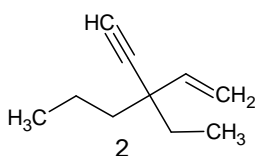
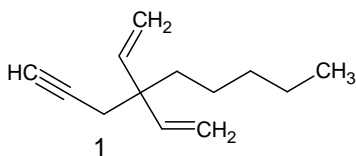
4-hydroxycyklohexyl-

Název sloučeniny:

5-(4-hydroxycyklohexyl)-5-oxopentanal

ÚLOHY

1. Napište názvy následujících sloučenin



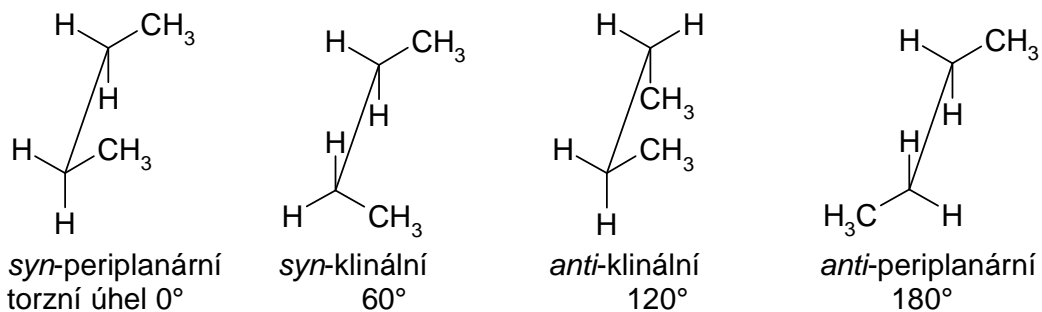
2. Nakreslete strukturální vzorce následujících sloučenin

- | | |
|--|---|
| 1) 3-methylbut-1-en | 2) 2,3-dibromhexan |
| 3) 2-benzyl-7-fenyl-1-vinylnaftalen | 4) 3-fenyl-5- <i>isopropyl</i> non-1-en |
| 5) <i>p</i> -diethylbenzen | 6) 3-(but-2-enyl)cyklooktyn |
| 7) 5-(3-methylfenyl)deka-3,6,8-trien-1-yn | 8) 2-hydroxypropanová kyselina |
| 9) 1-fenyl-4- <i>terc</i> butylokt-2-yn | 10) 9-benzyl-1,3-divinylnantracen |
| 11) <i>o</i> -di(prop-2-enyl)benzen | 12) 2-(<i>p</i> -tolyl)cyklohepta-1,3,5-trien |
| 13) 6-(but-2-yl)-3-cyklohexyldec-1-en-4-yn | 14) <i>m</i> -di <i>terc</i> butylbenzen |
| 15) 2-(but-1-enyl)cyklohexa-1,3-dien | 16) 1,2-diethynylantracen |
| 17) 3-ethylheptan-3-ol | 18) oktanamid |
| 19) benzoylchlorid | 20) propananhydrid |
| 21) butanamid | 22) propennitril (akrylonitril) |
| 23) ethylacetát | 24) butylbenzoát |
| 25) propanoylchlorid | 26) laktam kyseliny 5-aminohexanové |
| 27) lakton kyseliny 3-hydroxyheptanové | 28) 2-amino-5-(2-chlor-4-hydroxybutyl)-6-methylnonan-1,9-diol |

PROSTOROVÁ STABA MOLEKUL

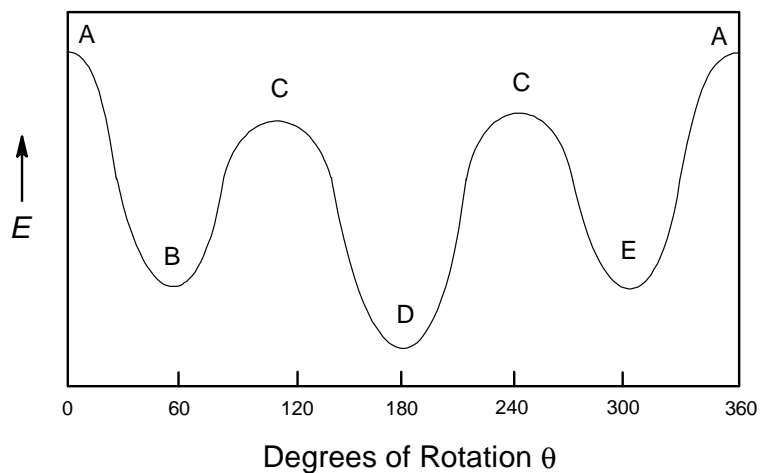
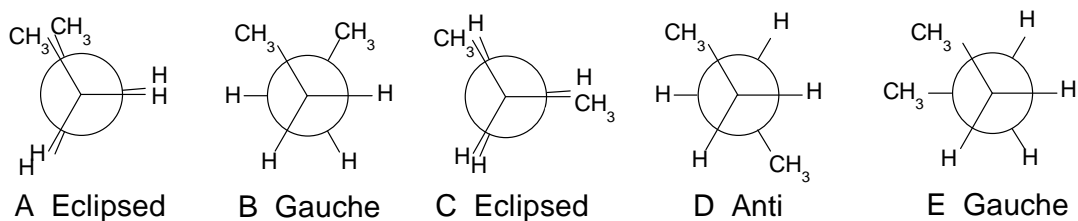
KONFORMACE (ROTAČNÍ IZOMERIE)

Perspektivní projekce

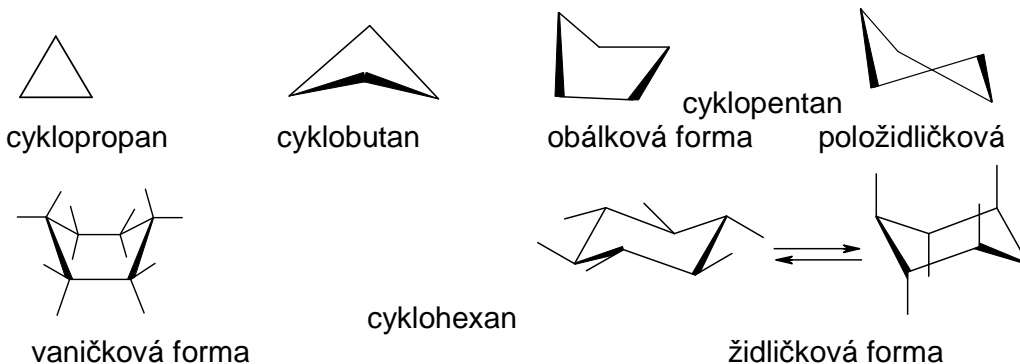


Newmwnova projekce

syn-periplanární *syn-klinální* *anti-klinální* *anti-periplanární* *syn-klinální*



Konformace kruhů

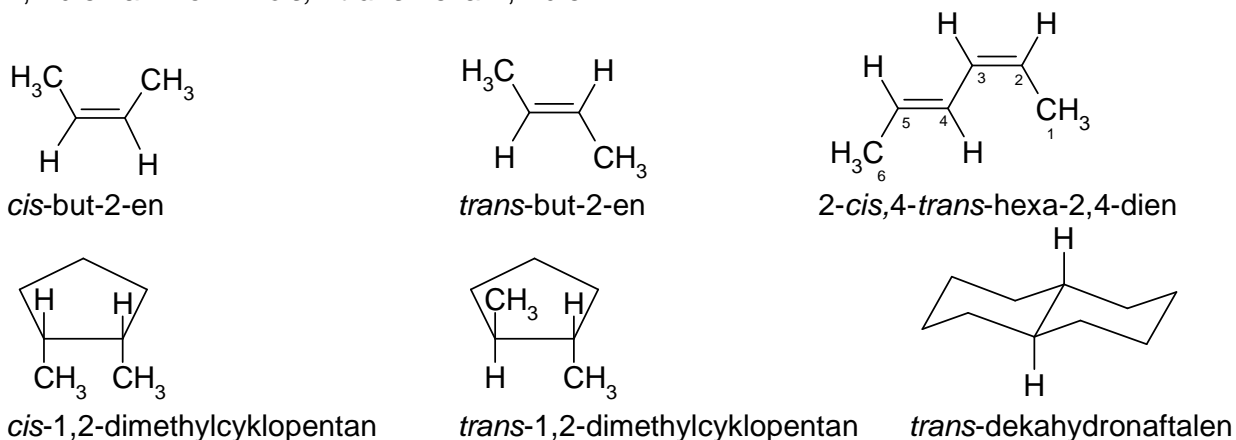


GEOMETRICKÁ (KONFIGURAČNÍ) ISOMERIE

Konfigurační isomery se liší jen polohou atomů vůči určené rovině, přičemž tyto atomy jsou nebo jako by byly součástí rigidní struktury a označují se stereodeskriptory *cis* a *trans* nebo *E* a *Z*.

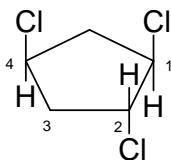
Isomery *cis* a *trans*:

Atomy nebo skupiny atomů jsou ve vzájemné poloze *cis* nebo *trans*, leží-li na téže straně nebo na různých stranách referenční roviny společné pro popisované stereoisomery. Sloučeniny, v nichž se takový vztah vyskytuje, se nazývají isomery *cis/trans*. Pro dvojně vázané atomy obsahuje referenční rovina oba tyto atomy a je kolmá k rovině, která obsahuje dvojně vázané atomy i atomy na ně bezprostředně vázané. Referenční rovinou u cyklických sloučenin je rovina kruhu, v níž cyklický skelet leží nebo jím se blíží. Existují-li alternativní možnosti číslování atomů v kruhu nebo v cyklickém systému, zvolí se číslování, které poskytne *cis* připojení při prvním rozdílu v prostorovém uspořádání, např. *2-cis,4-trans-hexa-2,4-dien* a nikoliv *4-cis,2-trans-hexa-2,4-dien*.

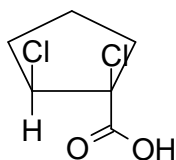


Jsou-li substituenty na více než dvou polohách monocyklu, *substituent s nejnižším lokantem se považuje za referenční* a opatří se afixem *r* se spojovníkem. Jsou-li dva rozdílné substituenty s nejnižším lokantem, potom se za referenční substituent zvolí hlavní funkční skupinu.

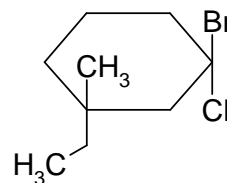
Pokud není žádný substituent hlavní funkční skupinou, zvolí se jako referenční ten substituent s vyšší prioritou podle pravidel posloupnosti.



r-1, *t*-2, *c*-4-trichlorocyklopentan

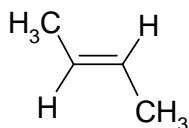


1, *t*-2-dichlorocyklopentan-
-*r*-1-karboxylová kyselina

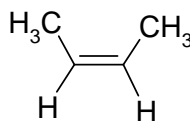


r-1-brom-1-chlor-*t*-3-ethyl-3-
methylcyklohexan

Konvence E/Z

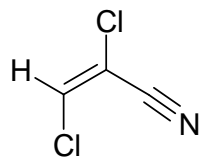


E-but-2-en

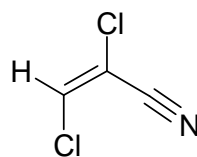


(*Z*)-1,2-dibrom-1-chlor-2-jodethen

Je nutné si stále uvědomovat, že symboly *Z/E* nejsou synonymy pro označení *cis/trans*, neboť v každé z notací se vybírají preferované substituenty podle jiných hledisek.



(*E*)-2,3-dichlorakrylonitril



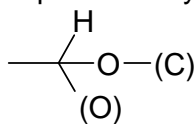
cis-2,3-dichlorakrylonitril

Pravidlo posloupnosti

1. Atom s vyšším atomovým číslem má přednost před atomem s nižším atomovým číslem.

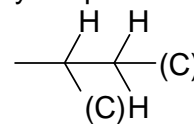
Jestliže jsou atomy, přímo vázané na uhlík dvojně vazby stejné, potom se toto srovnání rozšiřuje na následující atomy, až lze určit pořadí nadřazenosti na stejné úrovni.

Násobné vazby jsou považovány za dvě nebo tři jednoduché vazby. Např.



-CH=O za

-CH=CH₂ za

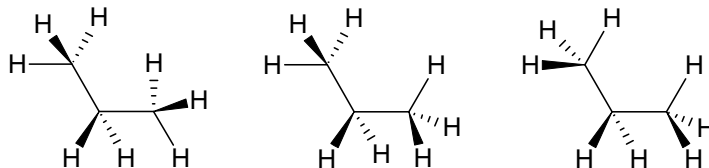


kde (O) a (C) jsou kopie příslušných atomů, které jsou pro potřebu dalšího srovnávání vázány jen k těmto „fantomovým atomům“ bez atomového čísla i bez atomové hmotnosti. Protože O má přednost před C, když srovnáváme řady O, (O), H a C, (C), H, má skupina -CHO podle pravidla posloupnosti přednost před -CH=CH₂.

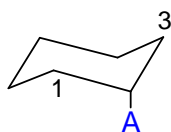
2. Atom s vyšším hmotnostním číslem má přednost před atomem s nižším hmotnostním číslem.

ÚLOHY

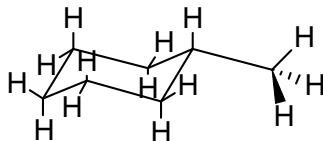
1. Která z následujících tří konformací propanu je nejstabilnější a která nejméně stabilní a proč?



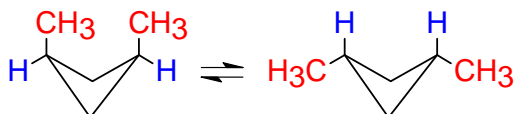
2. Nakreslete perspektivní a Newmanovy projekční vzorce
- preferované konformace ethanu, propanu, 2-methylbutanu, 2,2-dimethylbutanu, 2,3-dimethylbutanu*, 3-methylhexanu*,
 - nejméně stálé konformace ethanu, propanu, 2-methylbutanu, 2,2-dimethylbutanu*, 2,3-dimethylbutanu*, 3-methylhexanu*,
 - preferované konformace 1,2-dibromethanu,
 - nejméně stálé konformace 1,2-dibromethanu.
3. Rýsujte přibližně diagram závislosti potenciální energie na torsním úhlu kolem vazby C-C u 2,2,-dimethylpropanu, 2-methylbutanu*. Podobá tvar křivka více té u ethanu nebo u butanu?
4. Jeden z úhlů C-C-C u 2,2,4,4-tetramethylpentanu je mnohem větší než ostatní. Který úhel? Proč?
5. Je dána následující parciální struktura, nakreslete substituent X v poloze C1 tak, aby měl stereochemické úspořádání:

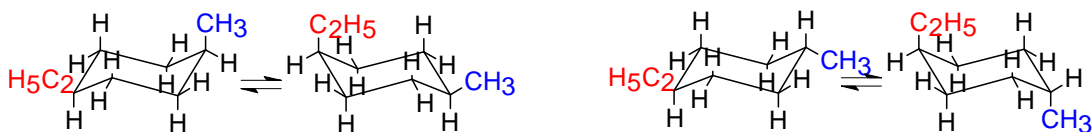


- anti*-periplanární vůči A
 - syn*-klinální vůči A
 - anti*-periplanární vůči C3
 - syn*-klinální vůči C3
6. Které konformace může zaujímat molekula 1-methylcyklohexanu? Která konformace je nejstabilnější?
7. Ikdyž methylskupina je v ekvatoriální poloze, konformace ukázaná v daném obrázku není ta nejstabilnější. Vysvětlete!



8. Které konformace si myslíte, že jsou stabilnější:



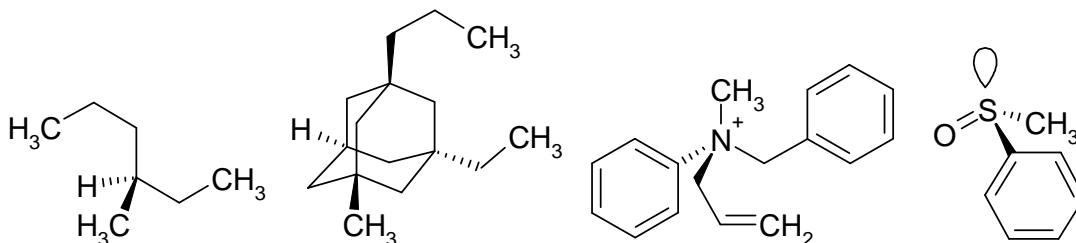


9. Které konformace může zaujímat molekula 1,2-cyklohexadiol?
Které konformace umožňují vznik pevné intramolekulární vodíkové vazby (-O-H...O-).
10. Nakreslete preferovanou konformaci molekul těchto látek:
- cyklopentanonu,
 - cis*-1,3-dimethylcyklobutanu,
 - trans*-1-methyl-3-*terc.*butylcyklohexanu,
 - cis*-1-methyl-4-*terc.*butylcyklohexanu.
11. Nakreslete nejstálější konformer *cis*-1,4-dimethylcyklohexanu.
Může tato konformer být opticky aktivní?
Může spontánně přecházet na identický konformer?
12. Který isomer z těchto dvojic je stálější
- cis*-1,4-methylcyklohexan a *trans*-1,4-methylcyklohexan
 - cis*-1,3-methylcyklohexan a *trans*-1,3-methylcyklohexan
 - cis*-1,2-methylcyklohexan a *trans*-1,2-methylcyklohexan
13. Nakreslete stálější konformery *cis*-4-brom-*terc.*butylcyklohexanu a *trans*-4-brom-*terc.*butylcyklohexanu.
14. Napište názvy těchto sloučenin:
- -
 -
 -
 -
 -
 -
15. Kolik konstitučních isomerů odpovídá souhrnným vzorcům: C_4H_8 , C_3H_8O , C_3H_7N (uvažujte rovněž případné cyklické struktury).
16. U kterých z následujících sloučenin se vyskytuje geometrická (konfigurační) isomerie?
Napište všechny isomery a jejich názvy s označením *E/Z*
- 2-methylbut-2-en
 - hexa-2,4-dien
 - 1-chlor-2,3-dimethylcyklohexan
 - buta-1,3-dien
 - 2-chlor-3-methylpent-2-en

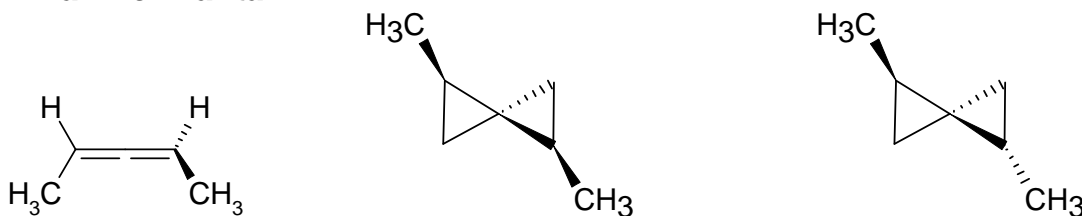
CHIRALITA MOLEKUL (OPTICKÁ ISOMERIE)

Chemické látky, jejichž molekuly nejsou ztotožnitelné se svým zrcadlovým obrazem, se nazývají *chirální*.

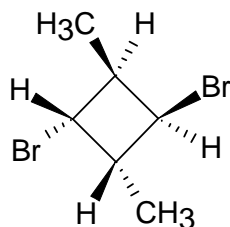
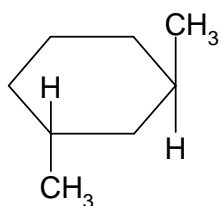
Centrální chiralita



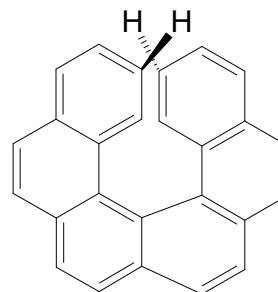
Axiální chiralita



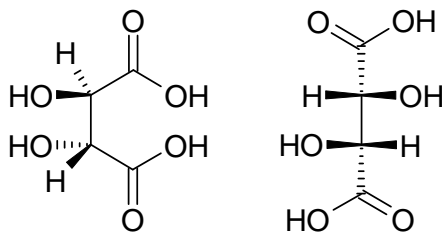
Planární chiralita



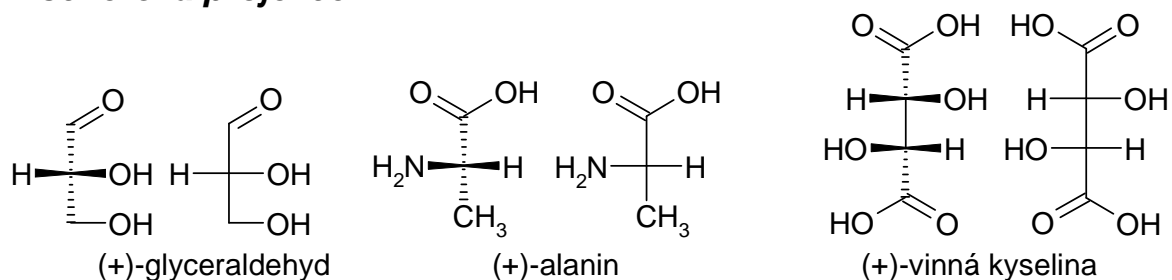
Helicita



chiralita \neq asymetrie: optický aktivní mohou být i některé látky, které mají určitý prvek symetrie. Např. opticky aktivní kyselina vinná má dvojčetnou rotační osu.

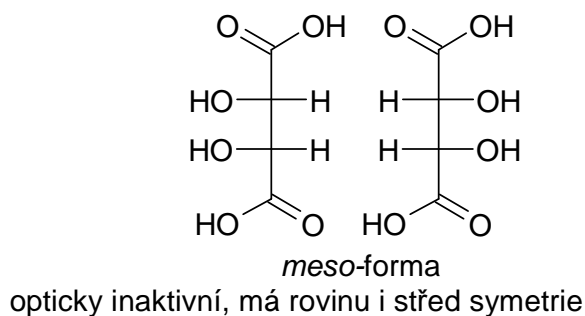
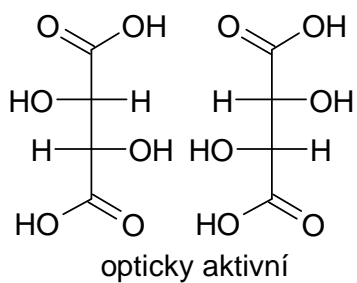
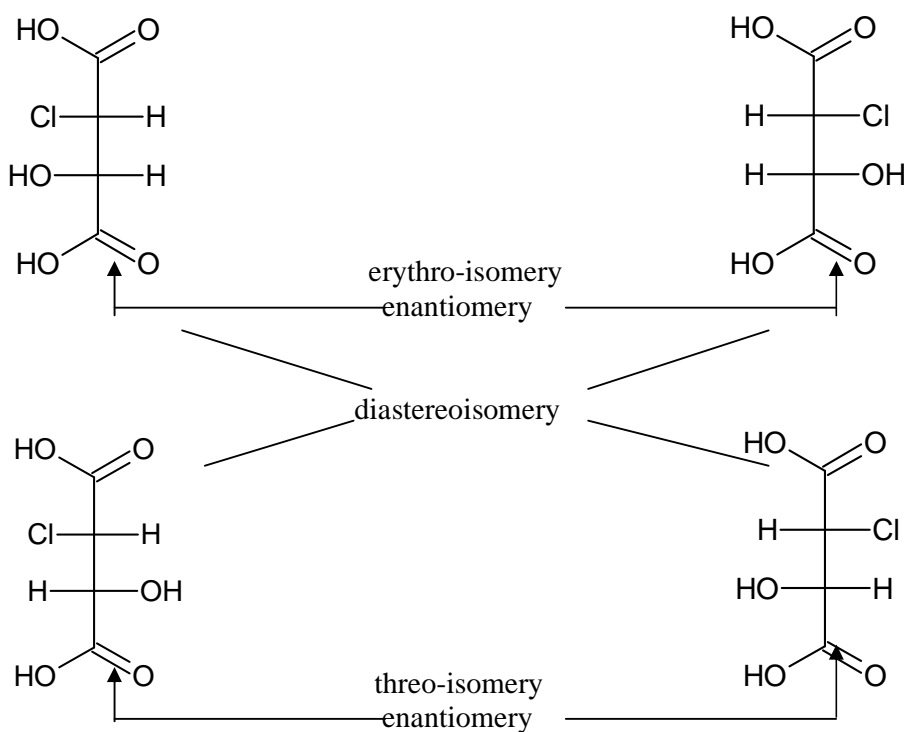


Fischerova projekce



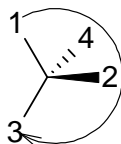
Transformace vzorce: dvě (nebo jaký koliv sudý počet) záměny substituentů na jednom asymetrickém atomu nemění stereochemický smysl vzorce.

Enantiomery, diastereoizomery, meso-forma

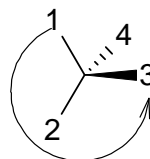


Absolutní konfigurace

Asymetrický atom může mít dvojí prostorové uspořádání, označené symboly *R* a *S*.

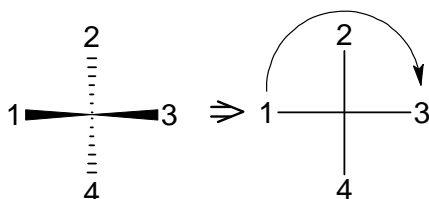


(*R*) isomer

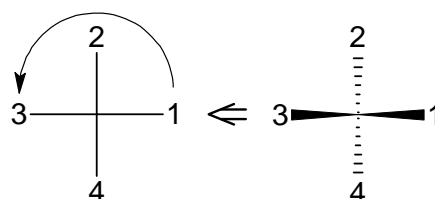


(*S*) isomer

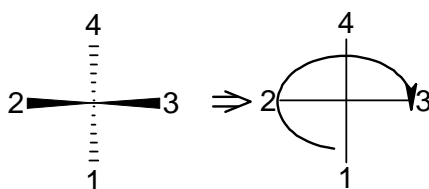
Z Fischerova vzorce můžeme konfiguraci vyčíst tím způsobem, že vzorec transformujeme tak, aby substituent 4 byl na svislé ose (nahore nebo dole), tedy směřoval od pozorovatele. Smysl postup 1→2→3 nám pak udává konfiguraci *R* nebo *S*.



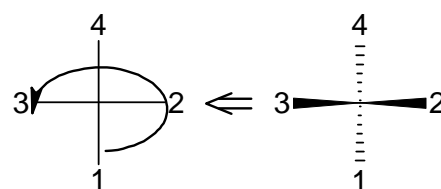
(*R*) isomer



(*S*) isomer



(*R*) isomer



(*S*) isomer

Pravidlo priority:

- Priorita klesá s atomovým číslem (těžší izotop je preferová před lehčím).
- V případě, že na asymetrický atom jsou vázány dva stejné atomy, jsou rozhodující jejich substituenty.
- Pokud substituenty se liší pouze konfigurací, má přednost *Z* > *E*; *cis* > *trans*; *R* > *S*.

Vlastnosti a rozpoznání chirálních látek

Většina fyzikálních vlastností obou molekul v čistém stavu dvojice enantiomerů je identických, např. stejný bod varu a stejný bod tání, stejná hustota, stejný index lomu.

Liší se však v

- 1) rotaci roviny polarizovaného světla: jejich rotace jsou stejně velké ale v opačných směrech..
- 2) každý enantiomer z dvojice reaguje jinak v asymetrickém prostředí za vzniku další asymetrické sloučeniny.

1. Rotace:

Enantiomer, který točí rovinu polarizovaného světla ve směru hodinových ručiček je pravotočivý (**dextrorotatory**) a označujeme jako *d* nebo (+) isomer. Enantiomer, který točí rovinu polarizovaného světla proti směru hodinových ručiček je levotočivý (**levorotatory**) a označujeme jako *l* nebo (-) isomer. *Není žádné spojení mezi d a l označením a R a S notací.* Specifickou rotaci čisté kapalné látky vypočteme podle vztahu:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha / \rho$$

kde α je naměřený úhel stočení, l je délka polarimetrické trubice (v dm) a ρ je hustota látky v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Pro roztoky pak používáme vztah:

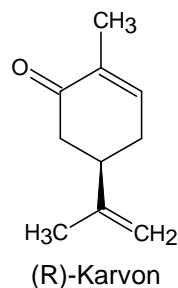
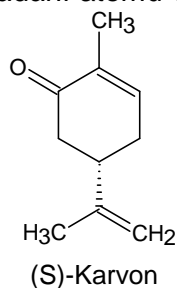
$$[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha \cdot 100 / l c_g$$

kde c_g je počet gramů látky ve 100 ml roztoku.

Hodnota specifické rotace závisí na povaze rozpouštědla a u mnohých látek se mění i s koncentrací. Rovněž vlnová délka polarizovaného světla a teplota, při kterých se měří, mají na specifickou rotaci velký vliv.

2. Chirální rozpoznání:

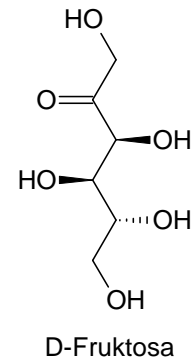
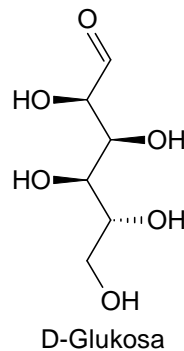
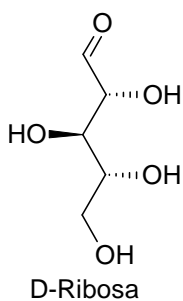
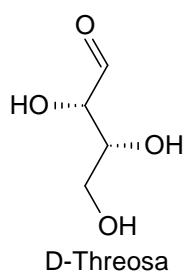
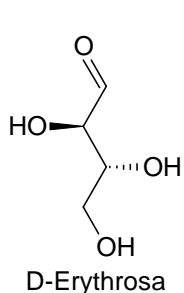
Hlavní složka mátového oleje je (R)-karvon a kmínového oleje je (S)-karvon. Jediný rozdíl mezi nimi je usprádnání atomu v prostoru.

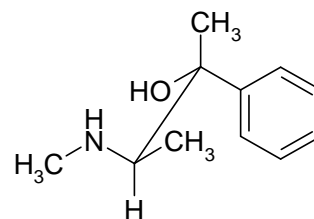
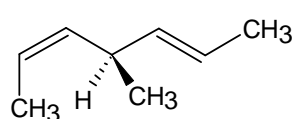
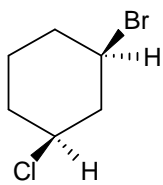
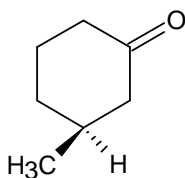
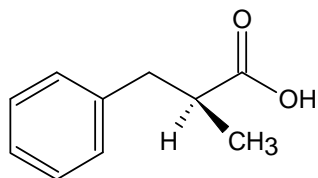
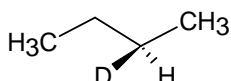
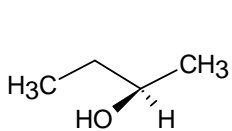
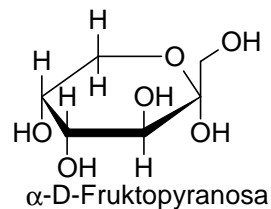
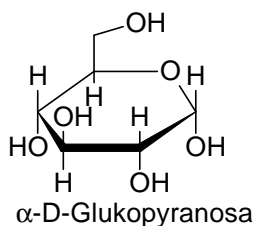
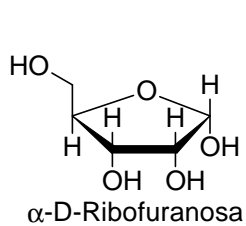


Náš nos vnímá jejich vůně na základě vazby těchto molekul s chirálními receptory, lokalizovanými v něm.

ÚLOHY

1. Znázorněte následující struktury ve Fischerových projektech

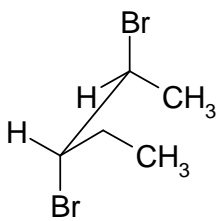




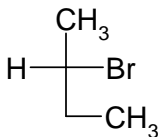
2. Nakreslete struktury těchto látek ve Fischerově projekci

- (*R*)-2-butanol
- (*S*)-3-fenyl-2-methylpropanová kyselina
- (3*S*)-3-methylcyclohexanon
- (*R*)-2-deuteriobutan
- (4*R*)(2*Z*,5*E*)-4-methylhepta-2,5-dien
- (1*R*,3*S*)-1-brom-3-chlorcyklohexan

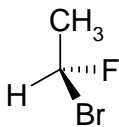
3. Určete stereochemický vztah těchto dvojic (enantiomer, diastereoisomer...)



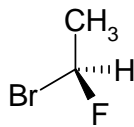
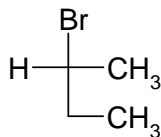
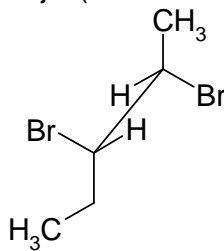
a



a



a



VAZBY V MOLEKULÁCH ORGANICKÝCH SLOUČENIN

Vaznost atomů

Jednotlivé atomy prvků jsou v organických sloučeninách spojeny kovalentními vazbami. Každý prvek má v organické sloučenině charakteristickou vaznost, která vyplývá ze struktury jeho valenční sféry (některé organogenní prvky (C, H, O, N, P, S, halogeny) mají charakteristické vaznosti dvě). Charakteristická vaznost atomu je obvykle shodná s počtem atomů vodíku, který může prvek vázat:

Charakteristická valence	H-	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{P}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \diagup \text{P} \diagdown \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \bar{\text{O}}- \\ \bar{\text{O}}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \bar{\text{S}}- \\ \bar{\text{S}}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \bar{\text{X}}- \\ \end{array}$
Sloučenina s vodíkem	H ₂	CH ₄	NH ₃	PH ₃	PCl ₅	H ₂ O	H ₂ S	HX

Typy vazeb

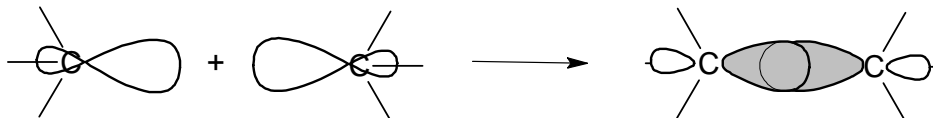
Jednoduché vazby (molekulový orbital σ): C-C, C-H, C-O, C-N, C-X, O-H, O-O, N-O, N-H, N-X

Násobné vazby: dvojně (σ a π) C=C, C=O, C=N
trojně (σ a 2 π) C≡C, C≡N

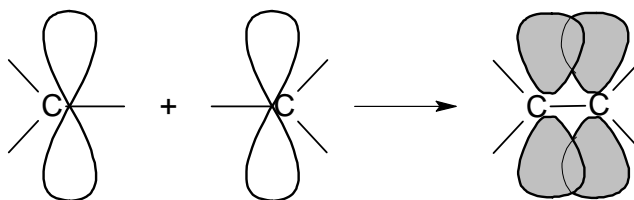
Vazebná energie:

C-C	88	kcal/mol
C=C	163	kcal/mol
C≡C	200	kcal/mol

Vazba σ atomu uhlíku vznikají překryvem hybridizovaných (směřovaných) atomových orbitalů sp^3 :



Vazba π mezi atomy uhlíku vzniká bočním překryvem nahybridizovaných orbitalů p_z . Boční překryv je menší než v případě vazby σ , proto je vazby π méně pevná, a kromě toho vazba sestává ze dvou částí, jedna je nad myšlenou rovinou, která prochází atomy uhlíku, a druhá pod ní.



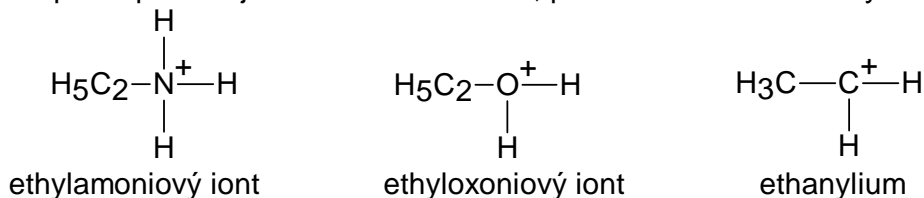
V konjugovaných dienech, trienech atd., které normálně sestávají ze střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb, nastává určitý překryv mezi konci dvojných vazeb přes

vazby jednoduché. Tak se z konjugovaných π -vazeb stává π -systém, v němž se různé vlivy přenášejí z jednoho konce na druhý, což je podstatou mesomerního efektu.

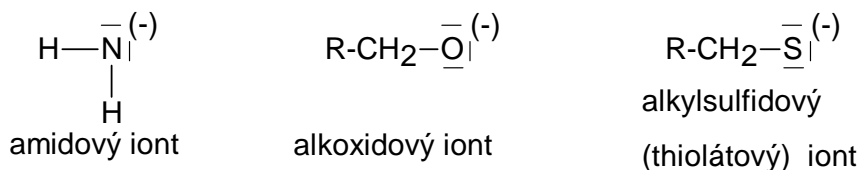
Formální náboje

Každému atomu formálně přísluší z každé jednoduché vazby jeden elektron, z vazby dvojně dva elektrony atd. Při zachování charakteristické valence odpovídá celkový počet elektronů, příslušných danému atomu, počtu valenčních elektronů.

Jestliže počet příslušejících elektronů menší, pak atom získává kladný náboj, např.



V opačném případě, jestliže počet elektronů příslušných danému atomu je větší než počet valenčních elektronů, pak příslušný atom získává záporný náboj, např.

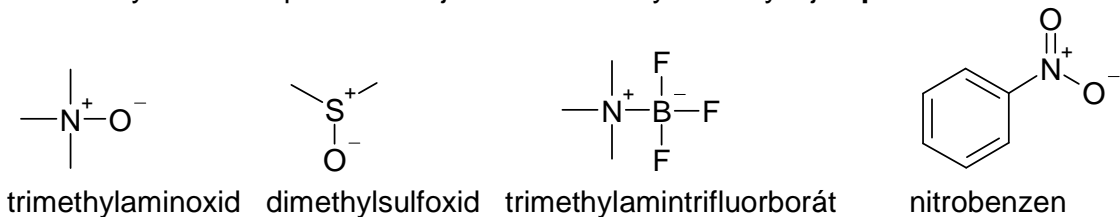


Polarita vazeb, dipolový moment

Při spojení atomů o stejné nebo blízké elektronegativitě jsou vazebné elektrony umístěny souměrně mezi oběma atomy. Taková vazba se nazývá **nepolární**.

Pokud však došlo ke spojení dvou atomů s rozdílnou elektronegativitou, nejsou elektrony mezi nimi rozmístěny rovnoměrně, ale tak, že elektronegativnější atom získává částečně záporný náboj a méně elektronegativní atom částečně kladný náboj. Tato vazba se označuje jako **polární**.

Vzorce některých molekul lze napsat jen tak, že obsahují jednoduché vazby spojující dva atomy nesoucí opačné náboje. Takové vazby se nazývají **dipolární**.



Dipolový moment μ (*Cm Colomb.metr*) molekul je součin velikosti nábojů v jejich těžišti a jejich vzdálenosti (dřívejší jednotka *debye*, nyní coulombmetr; $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$) a je mírou polaritý molekuly.

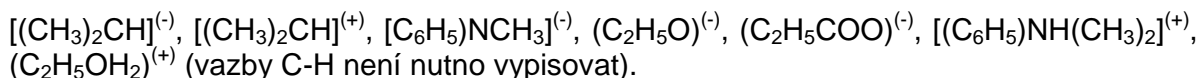
Dílčí dipolové momenty vazeb nebo skupin uvnitř molekuly lze pro danou molekulu sčítat a tak odhadnou směr výsledného dipolového momentu i vypočítat jeho přibližnou velikost.

ÚLOHY

1. Předpověďte obecné tvary následujících molekul a iontů. Naznačte hybridizaci centrálních atomů:

- | | | | |
|------------------------------|--|--------------------------------|------------------------------------|
| a) PH_3 | b) CCl_4 | c) BH_3 | d) $(^-)\text{BH}_4$ |
| e) BeF_2 | f) $(^+)\text{CH}_3$ | g) SiH_4 | h) $(^-):\text{CH}_3$ |
| i) $(^+)\text{NH}_4$ | j) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ | k) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ | l) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ |
| m) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ | n) CH_3OCH_3 | o) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ | p) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ |

2. Napište strukturní elektronové vzorce následujících organických iontů:

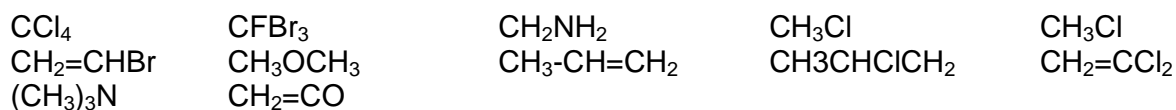


3. Napište strukturní vzorce iontů, které vzniknout připojením protonů k nevazebnému elektronovému páru na heteroatomu v a) methanolu, b) diethyletheru, c) anilinu

4. Nakreslete strukturní vzorce následujících sloučenin se znázorněním prostorového uspořádání jejich molekul a vyznačte nevazebné elektronové páry.

- | | | |
|-------------------------------|--|--|
| a) $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ | b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ | c) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ |
| d) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ | e) CHCl_3 | f) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ |
| g) CH_3OH | h) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ | i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ |
| j) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ | k) HCONHCH_3 | l) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCCCN}$ |
| m) $\text{CH}_2=\text{CO}$ | n) $\text{CH}_2\text{CHCOCH}_3$ | o) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ |

5. Které molekuly mají dipolový moment? Použijte geometrii orbitalové hybridizace, nakreslete třídimenzionální reprezentaci molekuly a ukažte směr dipolu, použijte šipku



6. SO_2 má dipolový moment 1,6 D, CO_2 má nulový dipolový moment, přestože vazba C-O je polárnější než vazba S-O. Vysvětlete!

7. Mají tyto látky dipolové momenty?

- a) *cis*-but-2-en od *trans*-but-2-enu;
b) 1,2-dibrombenzen, 1,3-dibrombenzen a 1,4-dibrombenzen.

8. Jak byste rozlišili:

- c) *cis*-but-2-en od *trans*-but-2-enu;
d) 1,2-dibrombenzen, 1,3-dibrombenzen a 1,4-dibrombenzen.

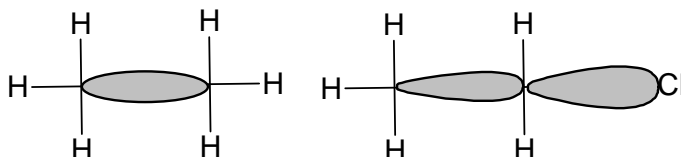
ELEKTRONOVÉ POSUNY V MOLEKULÁCH

VLIVEM URČITÝCH STRUKTURNÍCH PRVKŮ V MOLEKULE MŮŽE DOCHÁZET K POSUNŮM ELEKTRONŮ σ , ELEKTRONŮ π NEBO NEVAZEBNÝCH ELEKTRONOVÝCH PÁŘŮ. TÝKÁ-LI SE POSUN ELEKTRONŮ σ , OZNAČUJE SE JAKO *INDUKČNÍ EFEKT*, TÝKÁ-LI SE ELEKTRONŮ π NEBO NEVAZEBNÝCH ELEKTRONOVÝCH PÁŘŮ OZNAČUJE SE JAKO *MEZOMERNÍ NEBO KONJUGAČNÍ EFEKT*.

Indukční efekt (I-efekt)

V molekule obsahující několik různých atomů, jestli jedna vazba je polární v důsledku vysoké elektronegativity vázaného atomu, ta vazba zvyšuje polarizaci ostatních sousedních vazeb. Ten efekt se nazývá *indukční*. Indukční efekt nejvíce ovlivňuje posun elektronů na sousedních vazbách, a prudce slábne se vzdáleností.

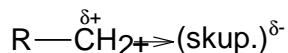
Např. vazba C-C v ethanu $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ je zcela nepolární. Jestli nahradíme jeden atom vodíku atomem chloru, dva atomy uhlíku už nejsou ekvivalentní. Elektronegativnější chlor vyvolává posun sdílených elektronů směrem k sobě a tak tvoří polární vazbu. Polární vazba C-Cl způsobuje deficit elektronů na atomu uhlíku a atom uhlík kompenzuje ten deficit posunem sdílených elektronů na sousedních vazbách směrem k sobě. Tak polární vazba C-Cl polarizuje vazbu C-C svým indukčním efektem.



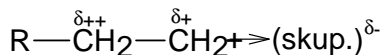
Elektronegativní atomy vyvolávají posun sdílených elektronů směrem k sobě. Tento posun se přenáší i na ostatní vazby σ . Skupiny atomů, které obsahují elektronegativní atom, působí i jako celek zvýšenou elektronegativitou – jsou to atomy a skupiny *elektroakceptorní* (také *elektronegativní*). Posun valenčních elektronů se uskutečňuje po σ -vazbách a nazývá se indukční efekt. K elektroakceptorní skupině (nebo atomu) se přesunuje tímto indukčním efektem částečný záporný náboj, a proto se tento posun označuje jako *záporný indukční efekt* (symbol $-I$).

Příklad $-I$: $-X$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{COR}$, COOR , $-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$

Příklady skupin se záporným indukčním efektem (všechny mají větší elektronegativitu než uhlík a parciální nebo celý kladný náboj); přesunem elektronů ke skupině tato získá parciální záporný náboj nebo se kladný náboj vyrovnává.



Na vzdálenějších atomech indukční efekt slábne:



Elektronově-akceptorní působení atomu nebo skupiny se někdy znázorňuje přeškrtnutou šipkou na místě vazby.

Některé atomy a skupiny atomů mají nízkou elektronegativitu (Si, alkyly) nebo sníženou elektronegativitu vlivem záporného náboje, např.

Příklad $+I$: $-CH_3$, $-C(CH_3)_3$, $-Si(CH_3)_3$, $-O^-$, $-S^-$, $-Se^-$, $-N^-R$

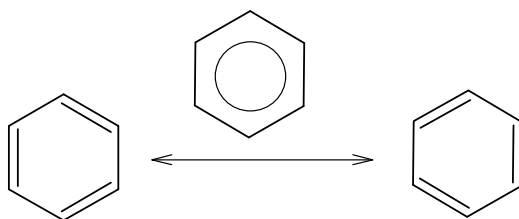
Alkyly mají schopnost přesunout elektrony do okolních vazeb C-C z vazeb C-H, které jsou v alkylech obsaženy. Tyto atomy a skupiny atomů způsobí posun elektronů v σ -vazbách směrem od sebe a nazývají se *elektrodonorní* (také *elektropozitivní*). Elektronový posun směrem od atomu nebo skupiny se nazývá *kladný indukční efekt* (symbol $+I$).

Vliv substituentů na aciditu a bazicitu:

CH_3COOH pK_a 4,75	$Cl-CH_2COOH$ 2,86	$Cl_2CHCOOH$ 1,26	Cl_3CCOOH 0,63
$F-CH_2COOH$ pK_a 2,59	$Cl-CH_2COOH$ 2,86	$Br-CH_2COOH$ 2,90	$I-CH_2COOH$ 3,17
$CH_3CH_2CH_2COOH$ pK_a 4,82	$CH_3CH_2CHClCOOH$ 2,86	$CH_3CHClCH_2COOH$ 4,05	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$ 4,52

Mezomerní efekt (M-efekt)

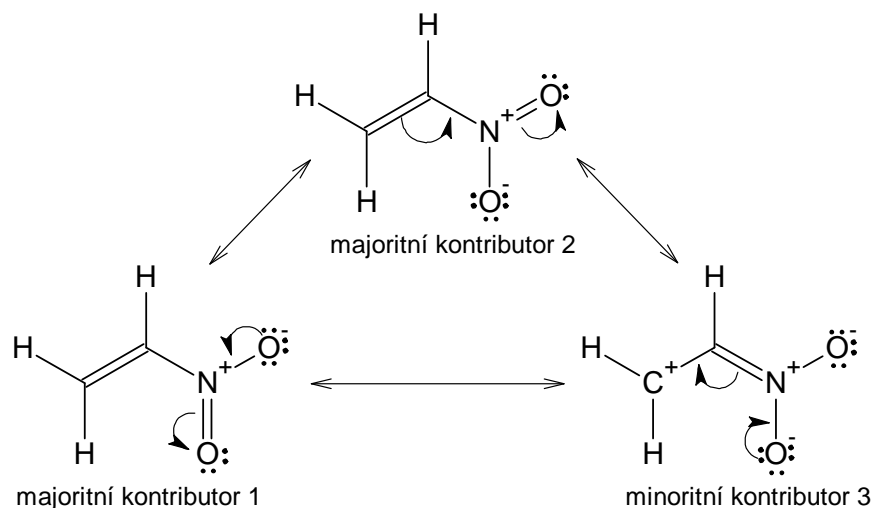
Mesomerní efekt se projevuje výhradně u konjugovaných systémů. Atomy nebo skupiny atomů, popř. násobné vazby, jejichž elektronové páry jsou v konjugaci s násobnými vazbami vyvolávají posuny elektronů v systémech π : substituent, které jsou k systému π připojeny atomy obsahujícími nevázané elektrony p, nebo které obsahují „prázdný“ orbital p (karbokationty), nebo z nichž vychází vazba π , spojí se s tímto systémem a vytvoří rozsáhlejší molekulový orbital π . Přitom dochází k přesunu elektronů π . Tento posun se nazývá **mesomerní efekt**.



Kladný mesomerní efekt $+M$ mají atomy nebo skupiny atomů, které poskytují elektrony do konjugace. *Záporný mesomerní efekt* $-M$ vykazují ty, které elektrony odčerpávají.

Příklad $+M$: $H_2C=CH-F \leftrightarrow H_2C^--CH=F^+$
 $-M$: $H_2C=CH-C\equiv N \leftrightarrow H_2C^+-CH=C=N^-$

Posun elektronů π mezomerním efektem znázorňujeme nejlépe obloukovitou šipkou. *Resonanční vzorce* znázorňují různé přesuny elektronového páru a *teorie rezonance* zvažuje jejich příspěvek k vytvoření skutečného rozložení elektronů π -systému molekuly.

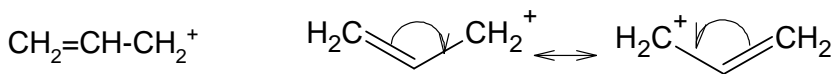


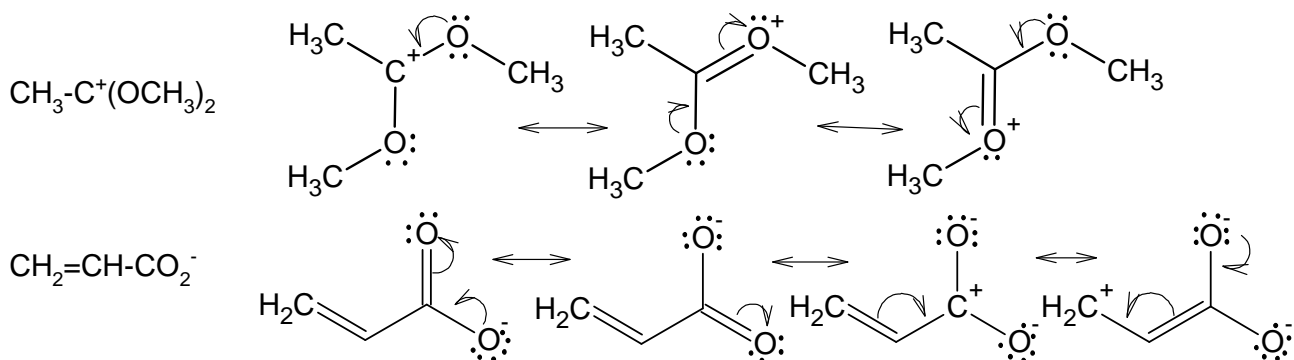
První dva struktury jsou ekvivalentní a jsou důležité, protože struktury s velkým počtem kovalentních vazeb nejvíce přispívají ke charakteristice této skupiny. Jsou důležité také proto, že všechny tři atomy mají konfiguraci vzácných plynů. V důsledku těchto faktorů tyto rezonanční struktury jsou majoritní kontributory (příspěvky) k rezonančnímu hybridu – pozorované struktury nitroethenu

Třetí struktura má více nábojů a méně vazeb než dvě první struktury. C⁺ nemá oktet. Také v této struktuře je uhlík kladně nabitý, zatímco oba kyslíky jsou záporně nabité. Tato třetí struktura má *separaci náboje*. Molekula provádí separaci náboje pouze za výdaje energie. Tyto faktory snižují vliv této struktury na celkové podobě nitroethenu, je tedy minoritní kontributor (příspěvek) k rezonančnímu hybridu.

Psání rezonančních kontributorů (příspěvků) vyžaduje opatrnou analýzu Lewisovy struktury molekuly nebo iontu. Měli byste dodržovat tato pravidla:

1. Jenom nevazebné a π elektrony se delokalizují z jednoho rezonančního kontributoru do druhého.
2. Atomy v různých rezonančních kontributorech zůstávají ve stejných polohách.
3. Všechny rezonanční kontributory musejí mít stejný počet sdílených a nesdílených elektronů.
4. Resonanční kontributory s atomy z druhé periody, které mají osm elektronů kolem nich jsou důležitější než ty, ve kterých tyto atomy nemají plný oktet.
5. Resonanční kontributor s větším počtem kovalentních vazeb je důležitější než ten s menším počtem.
6. Protože fosfor a síra mají prázdné 3d orbitály, je možné psát struktury s 10 nebo více elektronů kolem nich.
7. Resonanční kontributory bez separace náboje je důležitější než ty se separací náboje.
8. Pokud se vyskytuje náboj, důležitější je rezonanční kontributor s záporným nábojem na nejelektronegativnějším atomu nebo kladný náboj na nejelektropozitivnějším atomu.





ÚLOHY

1. Rozhodněte, které substituenty a skupiny působí kladným (+I) nebo záporným (-I) indukčním efektem:

- | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| a) -Br | b) $-\text{N}^{(-)}\text{-R}$ | c) $-\text{CO-R}$ | d) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| e) $-\text{NH}^{(+)}\text{-R}$ | f) $-\text{O-R}$ | g) $-\text{OH}$ | h) $-\text{O}^{(-)}\text{Na}^{(+)}$ |
| i) $-\text{OR}$ $\text{BF}_4^{(-)}$ | j) $-\text{COOH}$ | k) $-\text{COO}^{(-)}\text{Na}^{(+)}$ | l) $-\text{F}$ |
| m) $-\text{OH}$ | n) $-\text{O}^{(-)}$ | o) SiR_3 , | p) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| q) $-\text{CN}$ | r) NO_2 , | | |

2. Zařadíte následující skupiny podle klesajícího indukčního efektu:

- a) $-\text{F}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,
 b) $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$

3. Vyznačte obvyklým způsobem indukční efekty a pomocí dílčích nábojů vyjádřete polaritu vazby C-C

- | | | |
|--|--|---|
| a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ | b) $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_3$ | c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^- \text{Na}^+$ |
| d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$ | e) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^- \text{K}^+$ | f) $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| g) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$ | h) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-Na}$ | i) $\text{O}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ |

4. Vyjadřete mezomerní vzorci strukturu těchto molekul a iontů:

- a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ b) CH_3COO^- c) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2^-$ d) N_3^-

5. Znázorněte kladný mezomerní (konjugační) posun elektronů (+M) ve strukturách:

- | | | |
|---|--|--|
| a) $\text{CH}_2=\text{CH-C}_2\text{H}_5$ | b) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH-Cl}$ | c) $\text{CH}_2=\text{CH-O-C}_2\text{H}_5$ |
| d) $\text{CH}_2=\text{CH-N}(\text{CH}_3)_2$ | e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Br}$ |
| h) $\text{CH}_2=\text{CH-Br}$ | j) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | l) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ |

6. Znázorněte záporný mezomerní (konjugační) posun elektronů (-M) ve strukturách:

- | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| a) $\text{CH}_2=\text{CH-CO-CH}_3$ | b) $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ | c) $\text{CH}_2=\text{CH-NO}_2$ | j) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$ |
| d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ | h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | |

7. Nakreslete resonanční struktury anilinu ($C_6H_5NH_2$) a jeho konjugované kyseliny. Vysvětlete, proč je anilin je slabší báze než methylamin (CH_3NH_2).

8. Zařaďte následující sloučeniny podle stoupající kyselosti:

a) CH_3COOH , F_3CCOOH , Cl_3CCOOH , $(CH_3)_3CCOOH$

b) CH_3CH_2OH , CH_3OH , C_6H_5OH , H_2O

9. Diethylpropandionát má $pK_a = 9,0$; diethylbutandionát má $pK_a = 21$. Vysvětlete!

$CH_3CH_2OCOCH_2COOCH_2CH_3$
Diethylpropandionát

$CH_3CH_2OCOCH_2CH_2COOCH_2CH_3$
Diethylbutandionát

PŘEHLED ORGANICKÝCH REAKCÍ

Reakční terminologie

Chemická reakce, reaktanty, výchozí látky, substrát, činidlo, produkt, vedlejší produkt ...

Reakční podmínky: reakční teplota, tlak, rozpouštědlo, katalyzátor, zahřívání, ozařování ...

Psaní reakčního mechanismu: šipky ukazují tok elektronů při transformaci reaktantů na produkty.

Tři kategorie reakčních mechanismů: substituce, eliminace a adice

- Substituce: radikálová, elektrofilní, nukleofilní
- Eliminace
- Adice: nukleofilní, elektrofilní, radikálová, cykloadice

Elektrofilní a Nukleofilní činidla

Uvedené pojmy slouží k základnímu rozlišení částic, které se účastní iontových reakcí.

Elektrofilní činidla se účastní vzniku vazby svým prázdným orbitalem (získávají elektrony). Např. H^+ , X^+ , NO_2^+ , BF_3 .

Nukleofilní činidla dodávají do vznikající kovalentní vazby svůj elektronový pár. Např. X^- , HO^- , RO^- , CN^- , NH_3 , RNH_2 , ROH .

Teorie kyselina a zásada

Mnohé organické reakce můžeme klasifikovat jako reakce kyseliny a zásady. Zda molekula reaguje jako kyselina nebo zásada v organické reakci závisí hlavně na jejím charakteru. Jsou tři významné faktory, které ovlivňují aciditu a bazicitu. Nejdůležitější je hlavní funkční skupina. Dále jsou indukční efekt, vyvolaný přítomností substitučními funkčními skupinami a delokalizace neboli rezonanční efekt, které vyvolávají posuny elektronů v molekule.

Arrheniova teorie: kyselina může uvolnit H^+ a zásada OH^- .

Bronsted-Lowry teorie: kyselina je donor H^+ a zásada akceptor H^+ .

Lewisova kyselina je akceptor elektronového páru, **Lewisova báze** je donor elektronového páru.

Protože Lewisova kyselina akceptuje elektronový pár, říkáme *elektrofil*, a báze *nukleofil*, protože dodává elektrony nukleu.

Kyseliny a Báze Versus Elektrofil a Nukleofily

V organické chemii termíny *báze* a *nukleofil* jsou formálně synonymní, ale neformálně mají různé významové odstíny. Termín *báze* znamená protonový akceptor, *nukleofil* donor

elektronového páru. Podobně *kyselina* je protonový donor a *elektrofil* je akceptor elektronového páru. V organických reakcích báze obecně reaguje s protonem, a nukleofil obecně reaguje s uhlíkem s pozitivním nábojem nebo s deficitem elektronů.

Tvrdé a měkké kyseliny a báze

Směr reakce a stabilita produktů často závisí na *tvrdosti* a *měkkosti* kyseliny a báze.

Měkké kyseliny: U měkkých kyselin jsou atomy akceptory elektronového páru velké, mají nízkou *hustotu pozitivního náboje* a obsahují volné elektronové páry ve svých valenčních vrstvách. Měkké kyseliny mají vysokou *polarizovatelnost* a nízkou elektronegativitu. V organické chemii jsou měkké kyseliny většinou halogeny, fosforové a sírné sloučeniny.

Tvrdé kyseliny: U tvrdých kyselin jsou atomy akceptory jsou malé, mají vysokou hustotu pozitivního náboje, neobsahuje žádné volné elektronové páry ve svých valenčních vrstvách. Tvrdé kyseliny mají nízkou *polarizovatelnost* a vysokou elektronegativitu. Proton je dobrý příklad tvrdé kyseliny.

Měkké báze: U měkkých bází donorové atomy drží jejich valenční elektrony volně. Mají vysokou *polarizovatelnost*, nízkou hustotu negativního náboje a nízkou elektronegativitu. Běžné měkké báze jsou kyanidový (CN⁻) a jodidový iont (I⁻).

Tvrdé báze: U tvrdých bází donorové atomy drží jejich valenční elektrony pevně. Mají nízkou *polarizovatelnost*, nízkou hustotu negativního náboje a vysokou elektronegativitu. Hydroxidový iont je dobrý příklad tvrdé báze.

Polární Vazba Versus Polarizovatelnost

Polární vazba se liší od polarizovatelnosti. V polární vazbě elektronegativnější atom přitahuje vazebné elektrony k sobě. Polarizovatelný atom nebo skupina může přechodně posunout elektronovou hustotu z jedné části na druhou.

Obecně platí, že měkkost báze stoupá s velikostí atomu a klesá se stoupající elektronegativitou a silou, která drží elektrony k jádru, např. H⁺ je tvrdá kyselina ale H⁻ je měkká báze, protože má dva elektrony a jen jeden proton a tedy drží je jen volně, je tedy docela polarizovatelný a měkký.

HSAB princip: tvrdá báze tvoří vazbu přednostně s tvrdou kyselinou a měkká báze s měkkou kyselinou.

Obecně měkká báze je dobrý nukleofil a tvrdá báze lepší zásada.

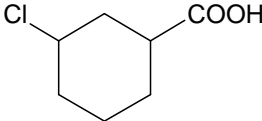
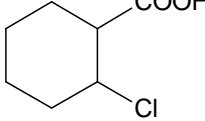
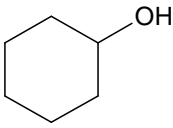
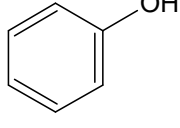
Organické kyseliny a báze

Tři hlavní typy neutrálních organických protonických kyselin jsou karboxylové kyseliny, fenoly a alkoholy.

Dva typy neutrálních organických bází jsou aminy a ethery.

ÚLOHY

1. Určijte, která z následujících párů Bronsted-Lowry kyselin je silnější kyselina a proč!

- | | | |
|--|---|---|
| a) $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$ | a | $\text{F}-\text{CH}_2-\text{OH}$ |
| b) $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | a | $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ |
| c) Cl_3CH | a | I_3CH |
| d) CH_3SH | a | CH_3OH |
| e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | a | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$ |
| f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | a | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ |
| g)  | a |  |
| h)  | a |  |

2. Určijte, která z následujících párů Bronsted-Lowry bází je silnější báze a proč!

- | | | |
|------------------------------|---|-----------------------------|
| a) LiOH | a | LiSH |
| b) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ | a | $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ |
| c) CH_3OCH_3 | a | CH_3SCH_3 |
| d) CH_3^- | a | SiH_3^- |
| e) CH_3OCH_3 | a | $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ |
| f) Cl_3C^- | a | I_3C^- |
| g) CH_3O^- | a | CH_3S^- |

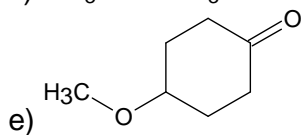
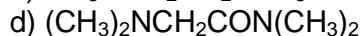
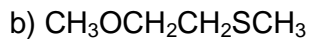
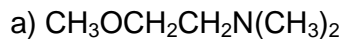
3. Rozhodněte, zda uvedené částice jsou činidly elektrofilními, nebo nukleofilními:

- | | | | |
|---|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| a) H_2O | b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | c) BF_3 | d) AlCl_3 |
| e) $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ | f) NH_3 | g) CH_3COO^- | h) Br^- |
| i) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ | j) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | k) H_2S | l) CN^- |
| m) N_3^- | n) SCN^- | o) NO_2^- | p) NO_2^+ |
| q) OH^- | r) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | t) $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ | u) H^+ |
| v) Br^+ | t) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ | | |

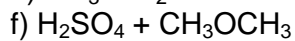
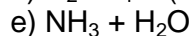
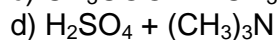
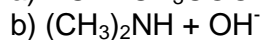
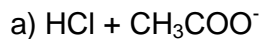
4. U každé z následujících sloučenin zjistěte nejkyselější proton pro reakci s hydroxidovým iontem (OH^-). Které faktory ovlivňují stabilizaci jejich konjugovaných bází?

- | | |
|--|--|
| a) HOCH_2COOH | b) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ |
| c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ | d) CH_3COCH_3 |
| e)  | f)  |

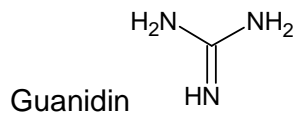
5. U každé z následujících sloučenin zjistěte nejbazičtější atom pro reakci s protonem (H^+). Které faktory ovlivňují stabilizaci vzniklých kationtů?



6. Napište produkty následujících acidobazických reakcí. Označte, kterým směrem se ustaluje rovnováha?



7. Guanidin se protonizuje na kterémkoliv ze tří dusíkových atomů. Jeden z nich je ale mnohem bazičtější než ostatní a má tendenci protonizovat se jako první. Nakreslete rezonanční struktury protonizovaného guanidinu na jednotlivém dusíku, která je nejstabilnější a proč?

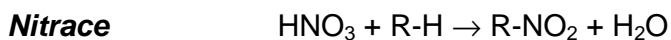
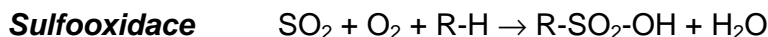
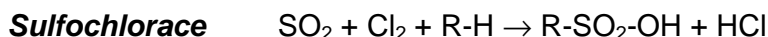
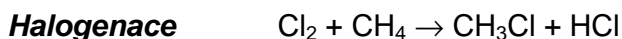


SUBSTITUČNÍ REAKCE

ALIFATICKÉ RADIKÁLOVÉ SUBSTITUCE

Homolitické štěpení vazby je obecně energeticky výhodnější než štěpení heterolytické. Při heterolytickém štěpení vznikají totiž opačně nabitě ionty, k jejichž oddělení je třeba vynaložit elektrostatickou práci. Reakce v plynné fázi jsou většinou homolytické (radikálové). V roztocích je naopak častější heterolytické štěpení vazeb, zvláště v rozpouštědlech s vysokou permitivitou, protože vzájemné elektrostatické působení molekuly a rozpouštědla snižuje energii potřebnou k oddělení opačně nabitých částic. Pro homolytické reakce volných radikálů se proto většinou provádějí v málo polárním prostředí (benzenu, etheru, sirouhlíku aj.).

Radikálové reakce jsou obvykle řetězové procesy, u nichž lze rozeznat základní stupně: *iniciaci, propagaci a terminaci*. Do této skupin reakcí patří např. *halogenace, sulfochlorace, sulfooxidace, nitrace*.

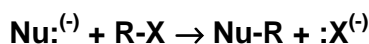


ÚLOHY

- Při chloraci při 250°C bez přístupu světla je poměr reaktivit vodíků primárních, sekundárních a terciárních vodíkových atomů je 1 : 4 : 6. Při analogické bromaci je poměr reaktivit vodíků na prim:sek:terc = 1 : 32 : 1600.
 - Vypočtete procentové složení monochlorační směsi z isopentanu.
 - Vysvětlete rozdíly mezi uvedenými relativními reaktivitami atomů vodíku při chloraci a bromaci.
 - 1-Chlorbutan byl dále chlorován za již uvedených podmínek a směs dichlorbutanů analyzována: vzniklo 9% 1,1-dichlorbutanu, 22% 1,2-dichlorbutanu, 47% 1,3-dichlorbutanu, a 21% 1,4-dichlorbutanu. Vypočtete relativní reaktivity atomů vodíku v 1-chlorbutanu a porovnejte je s hodnotami prve uvedenými.
Z porovnání nalezených hodnot s hodnotami pro butan usoudte, zda radikál Cl[•] patří mezi „elektrofilní“ nebo nukleofilní?
- Napište rovnici nitrace propanu. Jaké vedlejší reakce lze čekat se zřetelem k uvedeným reakčním podmínkám? Jaké využití mají produkty této reakce?
- Napište rovnici sulfochlorace propanu. Jaký technický význam má sulfochlorace ?

ALIFATICKÉ NUKLEOFILNÍ SUBSTITUCE

Alifatická nukleofilní substituce (S_N) lze znázornit obecným schématem:



kde Nu jsou nejrůznější nukleofilní činidla; R alifatické zbytky a X odstupující skupiny.

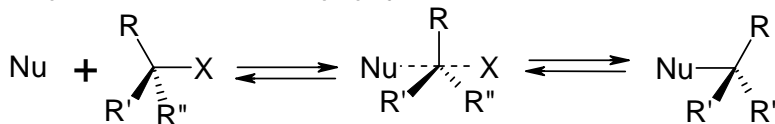
Nukleofily: $\text{Nu}^{(-)} = \text{Cl}^{(-)}, \text{Br}^{(-)}, \text{I}^{(-)}, ^{(-)}\text{OH}, ^{(-)}\text{SH}, ^{(-)}\text{OR}, ^{(-)}\text{SR}, \text{RCOO}^{(-)}, \text{CN}^{(-)}, \text{R}^{(-)}, \text{NH}_2^{(-)}, \text{N}_3^{(-)}, \text{NO}_2^{(-)}$
 $\text{Nu} = \text{R}_3\text{N}, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_2\text{S},$
 $\text{HNu} = \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{RCOOH}, \text{NH}_3, \text{R}_2\text{NH}, \text{RNH}_2$

Snadno odstupující skupiny: $\text{X}^{(-)} = \text{Cl}^{(-)}, \text{Br}^{(-)}, \text{I}^{(-)}, \text{RSO}_3^{(-)}, \text{RCOO}^{(-)},$
 $\text{X} = \text{R}_3\text{N}, \text{ROH}, \text{N}_2.$

Dva hlavní mechanismy:

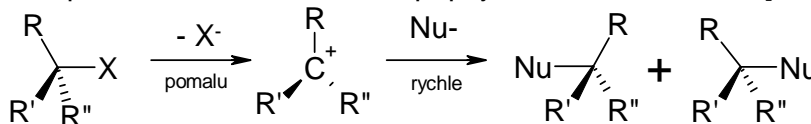
S_N2 : odstupující skupina se vzdálí až se připojí nukleofil.

$$v = k[\text{RR}'\text{R}''\text{CX}][\text{Nu}]$$



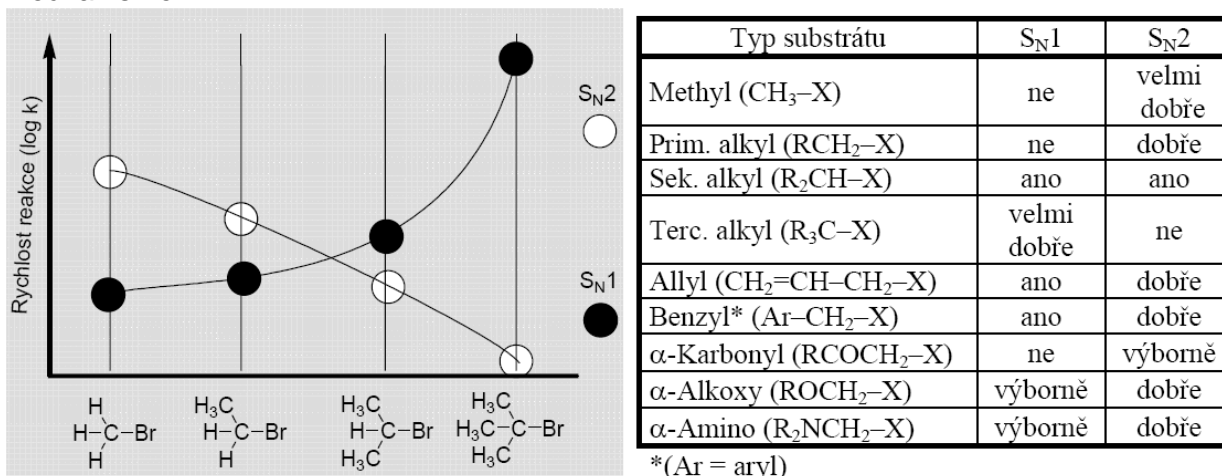
S_N1 : odstupující skupina se vzdálí dřív než se připojí nukleofil.

$$v = k[\text{RR}'\text{R}''\text{CX}]$$



Faktory ovlivňující průběh substitucí

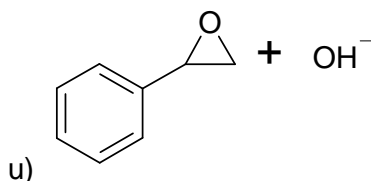
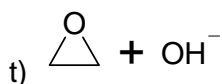
Je logické, že S_N1 a S_N2 jsou jen dvě krajní meze, mezi nimiž mohou nukleofilní substituce probíhat. Na to, jakým mechanismem může nebo bude reakce probíhat, má vliv řada faktorů: *indukční, konjugační a sterické efekty, koncentrace nukleofilního činidla, nukleofilita činidla a polarita rozpouštědla, přítomnost Ag^+ , Hg^{2+} a Lewisových kyselin.* Je také pravděpodobné, že táž sloučenina může za různých podmínek reagovat různým mechanismem.



ÚLOHY

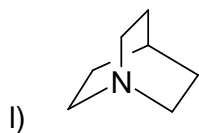
- Napište vzorce co největšího počtu nukleofilních činidel a pojmenujte produkty jejich reakcí s methylbromidem.
- Napište mechanismus a produkt následujících reakcí:

- | | |
|--|---------------------------------------|
| a) $C_4H_9Br + NH_3$ | b) $C_4H_9Br + H_2O$ |
| c) $C_4H_9Br + C_4H_9NH_2$ | d) $C_4H_9Br + C_4H_9OH$ |
| e) $C_4H_9Br + (C_4H_9)_2NH$ | f) $C_4H_9Br + H_2S$ |
| g) $C_4H_9Br + (C_4H_9)_3N$ | h) $C_4H_9Br + C_4H_9SH$ |
| i) $C_4H_9Br + CH_3COOH$ | j) $C_4H_9Br + (C_4H_9)_2S$ |
| k) $C_4H_9Br + AgNO_2$ | l) $C_4H_9Br + NaCN$ |
| m) $C_2H_5I + CH\equiv C^-Na^+$ | n) $CH_3I + CH_3COCH^-COOC_2H_5 Na^+$ |
| o) $CH_3OSO_2OCH_3 + C_6H_5ONa$ | p) $CH_2=CH-CHClCH_3 + (C_2H_5)_2NH$ |
| q) $C_6H_5CH_2Br + KSCN$ | r) $(C_4H_9)_4N^+ + OH^-$ |
| s) $CH_2=CH-CHClCH_2CH_3 + CH_3COCH^-COOC_2H_5 Na^+$ | |

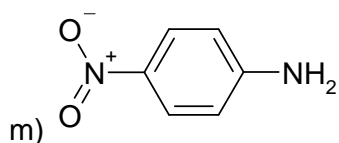
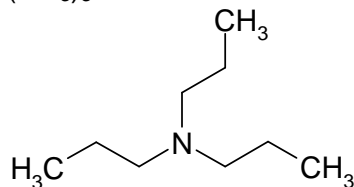


- Vyberte „lepší“ nukleofil z dojc a volbu odůvodněte:

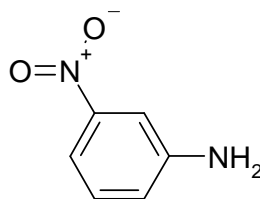
- | | | |
|--------------------|------|--------------------|
| a) $OH^{(-)}$ | nebo | H_2O |
| b) H_2O | nebo | NH_3 |
| c) CH_2NH_2 | nebo | CH_3OH |
| d) CH_3NH_2 | nebo | NH_3 |
| e) CH_3NH_2 | nebo | $C_6H_5NH_2$ |
| f) $C_2H_5O^{(-)}$ | nebo | $C_2H_5S^{(-)}$ |
| g) NH_3 | nebo | NH_2OH |
| h) $NO_2^{(-)}$ | nebo | $NO_3^{(-)}$ |
| i) C_2H_5OH | nebo | C_6H_5OH |
| j) $^{(-)}SH$ | nebo | $Cl^{(-)}$ |
| k) $CH_3O^{(-)}$ | nebo | $(CH_3)_3CO^{(-)}$ |

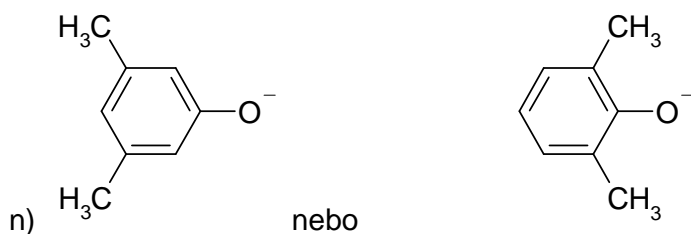


nebo



nebo



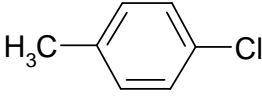
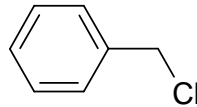
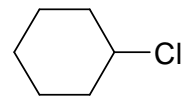
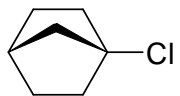
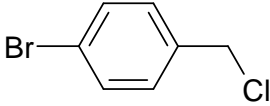
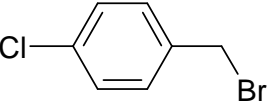


4. Vyberte „lepší“ substrát z dvojic a volbu odůvodněte

- a) R-OH nebo R-Cl
 b) R-OH nebo R⁽⁺⁾OH₂
 c) R-S⁽⁺⁾-R' nebo R-O⁽⁺⁾-R'
 d) R-Br nebo R-OSO₂C₆H₅
 e) R-F nebo R-Cl



5. Jak byste rozlišili následující dvojice látek jednoduchou zkumavkovou reakcí?

- a) CH₃CH=CHCl od CH₂=CHCH₂Cl
 b) BrCH=CHCH₂Cl od ClCH=CHCH₂Br
- c)  od 
- d)  od 
- e)  od 

6. Roztok (*R*)-2-brompentanu ve vodném ethanolu vykazuje měřitelnou optickou aktivitu. Po přidání malého množství bromidu lithného klesá postupně optická otáčivost roztoku k nule. Jak byste vysvětlili tuto skutečnost?

7. Vysvětlete, proč

- a) přeměna 1-chlorbutanu na butan-1-ol s NaOH se urychlí přidáním NaI.
 b) substrát (*R*)-1-deuterio-1-chlorbutan podobnou reakcí s hydroxidem sodným za katalýzy jodidem sodným dává produkt s nižší optickou otáčivostí než reakcí bez katalýzy.

8. Který z následujících dvojic substrátů bude reagovat rychleji s octanem stříbrným v octové kyselině (což jsou podmínky příznivé pro uplatnění mechanismu S_N1)?

- a) CH₃CH₂CH₂Br nebo (CH₃)₂CHBr
 b) (CH₃)₃CBr nebo (CH₃)₂CHCH₂Br
 c) (CH₃)₃CCH₂Br nebo (CH₃)₃CBr

d) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr}$	nebo	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$
e) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	nebo	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$
f) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	nebo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	nebo	$(\text{CH}_2)_5\text{CHCH}_2\text{Cl}$
h) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	nebo	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$
i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	nebo	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$
j) $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	nebo	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$
k) $(\text{CH}_2)_5\text{CHCl}$	nebo	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CH}_2)\text{CCl}$
l) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	nebo	$p\text{-CH}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$
m) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	nebo	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$
n) $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	nebo	$m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$

9. Provádí-li se za stejných podmínek hydrolýza opticky aktivních chloridů $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_3$ a $(\text{CH}_2)_5\text{CHCHClCH}_3$, probíhá racemizace u prvního ve větší míře než u druhého. Vysvětlete!
10. Etery lze štěpit zahříváním s kyselinou jodovodíkovou na hydroxyderivát a jodderivát podle schématu: $\text{ROR}' + \text{HI} \rightarrow \text{RI} + \text{R}'\text{OH}$. Určete která vazba se štěpí v následujících případech:
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{HI}$
 - $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_3 + \text{HI}$
 - $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 + \text{HI}$
11. 3-chlorbut-1-en reaguje s ethoxidem v ethanolu a vzniká 3-ethoxybut-1-ten; reakční rychlost závisí na koncentraci ethoxidu i alkylchloridu. Se samotným ethanolom vzniká kromě 3-ethoxybut-1-tenu i 1-ethoxybut-2-ten. Vysvětlete!

ELIMINAČNÍ REAKCE

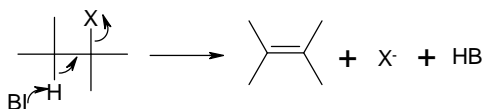
Eliminace jsou reakce, při nichž se z molekuly odštěpují určité části. Zpravidla přitom vznikají dvojně vazby, dochází k sepětí kruh apod. V semináři se budeme zabývat reakcemi, při nichž jsou odštěpovány ionty a částice iontové povahy ze sousedních atomů uhlíku. Reakce se nazývají iontové *1,2-eliminace*.

Rozdělení 1,2-elimináčnících reakcí

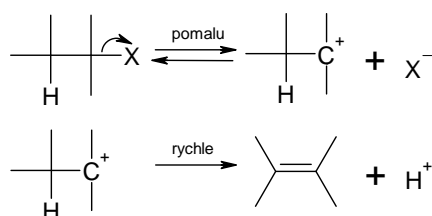
Jedním rozlišovacím znakem je molekularita reakce, tj. počet molekul nebo částic, které spolu reagují v rozhodujícím stupni. Rozlišujeme *eliminace monomolekulární (E_1)* a *bimolekulární (E_2)*.

Jiným rozlišovacím znakem je prostorový (sterický) průběh eliminací. Podle tohoto hlediska rozlišuje *syn-eliminace* a *anti-eliminace*.

Mechanismus E_1

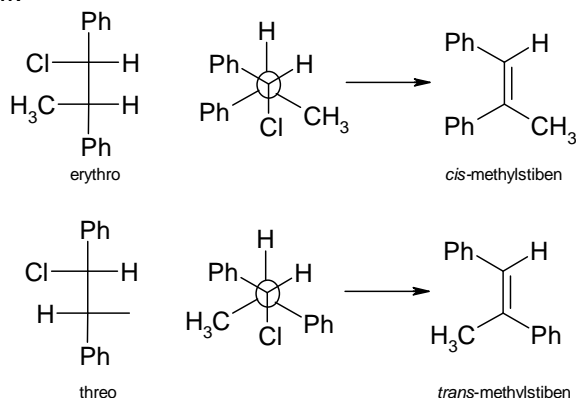


Mechanismus E_2



Stereochemie eliminací E_2

Při E_2 -eliminaci jsou všechny skupiny, které se zúčastní reakce tj. H-C-C-X v tranzitním stavu v jedné rovině, což umožňuje postupnou rehybridizaci uhlíkových atomů z sp^3 na sp^2 . Přitom se přednostně eliminuje proton, který je *anti* vzhledem k odstupující skupině, označujeme reakci jako *anti-eliminace*. *Syn-eliminace* jsou takové reakce, při nichž se eliminované částice odštěpují ve vzájemné *syn-periplanární* poloze nebo v konformaci blízké tomuto uspořádání.

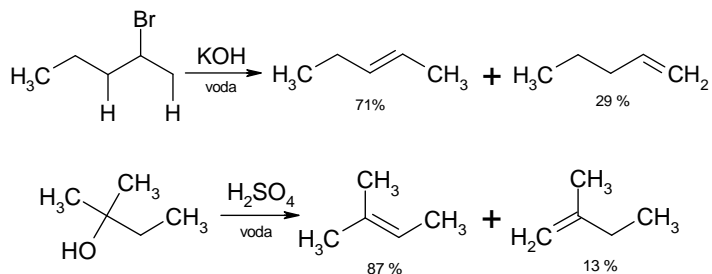


Stereochemie eliminací E_1

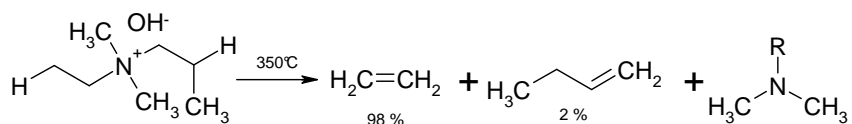
Při E_1 eliminaci se podobně jako u S_N1 substituce ztrácejí všechny stereochemické informace substrátu.

Orientační vlivy a pravidla

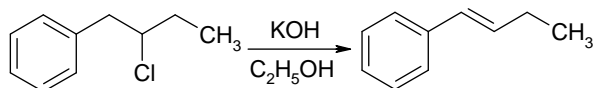
Pro většinu eliminací je řídicím faktorem termodynamická stálost alkenů, která se zvyšuje s počtem alkylů na olefinové vazbě (**Zajcevovo pravidlo**).



Při eliminacích **Hofmannova** typu (štěpení tzv. oniových sloučenin: zásady amoniové, sulfoniové) je výrazným orientačním faktorem kyselost vazby C-H na atomu uhlíku v sousedství oniové skupiny, tzn. odštěpuje se kyselější vodík (skladba produktů je řízena kineticky).



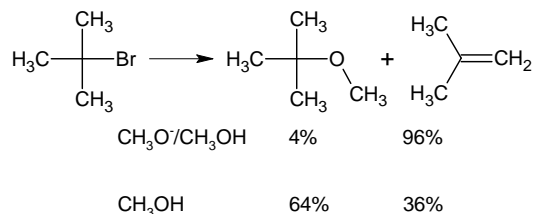
Dalším významným orientačním faktorem je možnost konjugace vzniklé násobné vazby s jinou vazbou nebo s aromatickým jádrem.

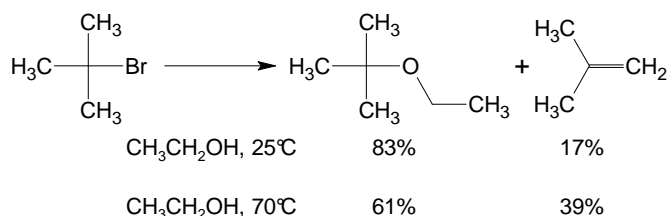
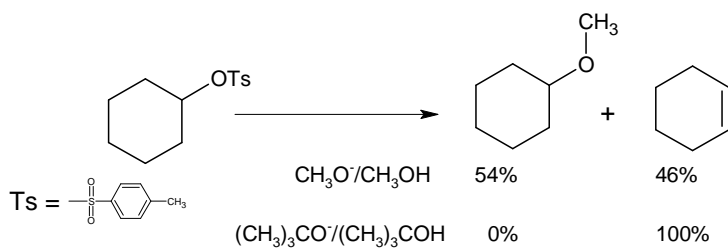


Eliminace Versus Substitute

Eliminace a Substitute jsou si mechanisticky velmi blízké, ale vedou k velmi různým produktům. Nukleofil často může vystupovat jako báze, proto mohou být S_{N} doprovázeny eliminačními reakcemi. Eliminační reakce ale mají zpravidla vyšší aktivační bariéru, lze je potlačit snížením teploty. Tři parametry, které ovlivňují, zda jednotlivý substrát podléhá eliminaci nebo substituci jsou:

- 1) síla a koncentrace báze nebo nukleofilu
- 2) reakční prostředí
- 3) teplota





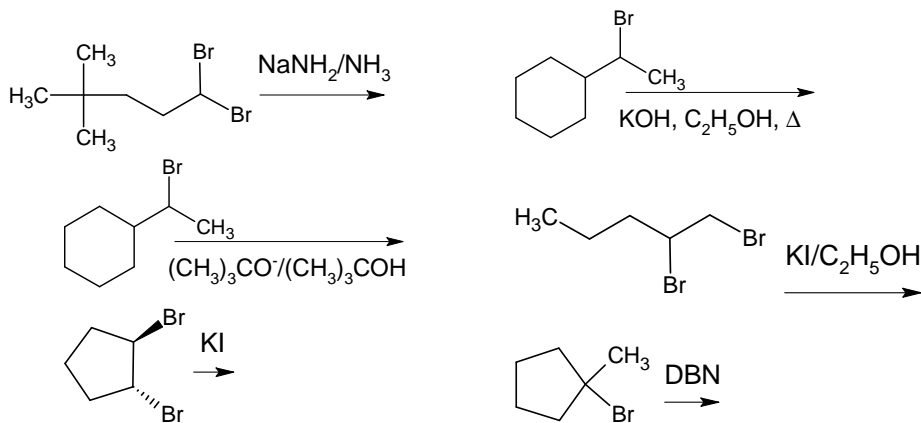
Stericky nebráněné primární alkylhalogenidy reagují vždy bimolekulárním mechanismem a téměř vždy poskytují převážně produkty substituce. Výjimkou je reakce se silnými, stericky bráněnými bázemi jako je *tert*-butoxid draselný. V tom případě je S_N2 reakce ze sterických důvodů zpomalena a E_2 převáží.

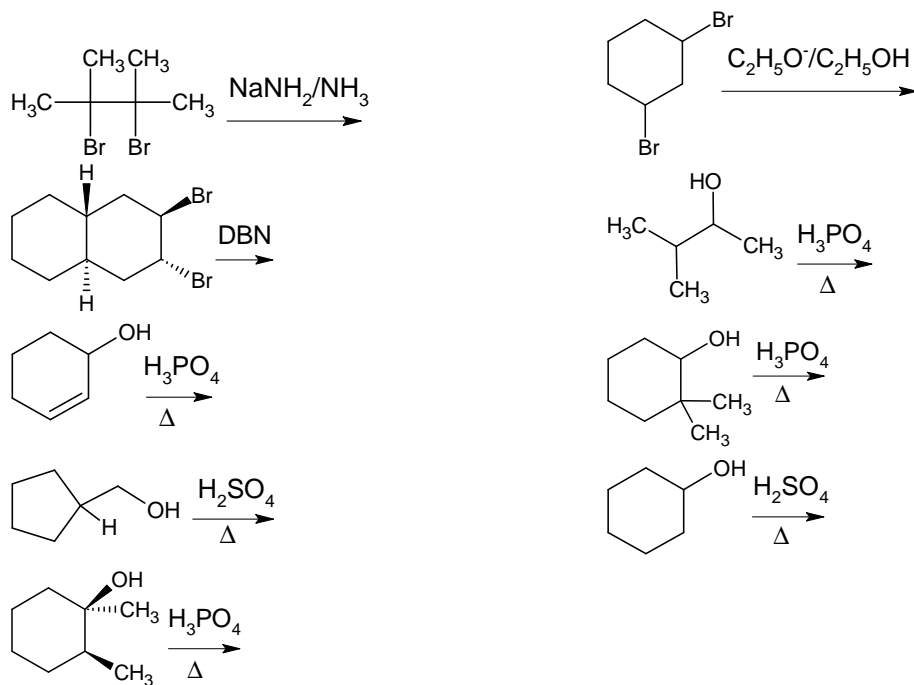
V případě sekundárních alkylhalogenidů je v závislosti na reakčních podmínkách je možná substituce i eliminace a to jak monomolekulárním tak bimolekulárním mechanismem. Silné nukleofily poskytují převážně produkty S_N2 substituce, působení bází vede k E_2 eliminaci. Přitom u nukleofilů bazičtějších než alkokidy a alkalické hydroxidy obvykle převažuje eliminace, zatímco u méně bazičných nukleofilů dochází převážně k substituci. V mezním případě alkokidů a hydroxidů můžeme volbou reakčních podmínek obvykle docílit, že převáží jedna či druhá reakce. Slabé nukleofily poskytují převážně produkty S_N1 a E_1 reakcí.

U terciálních alkylhalogenidů dochází působením silných bází k E_2 eliminaci, v nebázičném prostředí převažuje S_N1 reakce. Bimolekulární substituce zde nebyla pozorována, E_1 eliminace doprovází S_N1 substituci.

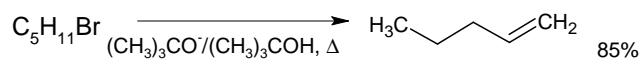
ÚLOHY

- Předpovězte produkt(y) následujících reakcí a určete, který produkt je majoritní!

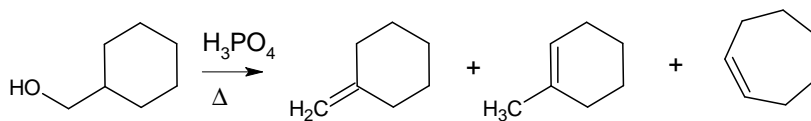




2. Navrhněte strukturu výchozí látky! (jde o sekundární nebo primární substrát?)



3. Navrhněte mechanismus následující reakce. Určete hlavní produkt!



ADICE

Prostou adiční reakcí se dvojná vazba přeměňuje na jednoduchou, trojná vazba se přeměňuje dvojnou vazbu a popř. další adicí až na vazbu jednoduchou. Více možností adice se naskytá u látek s větším počtem násobných vazeb, např. u konjugovaných dienů:

Hlavní druhy adičních reakcí

Z hlediska reakčního mechanismu mohou adiční reakce rozdělit na:

1. Adice **iontové** (heterolytické): **elektrofilní** a **nukleofilní**
2. Adice **radikálové** (homolytické)
3. **Cykloadice**

Ze stereochemického hlediska mohou být adiční reakce rozdělit na:

1. **cis-adice**, kdy se adují obě částice z téže strany k původní dvojně vazbě
2. **trans-adice**, kdy se adují z opačných stran.

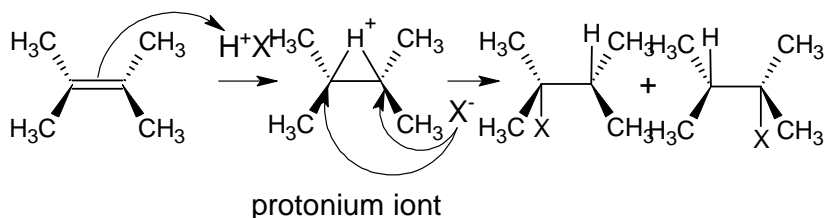
ELEKTROFILNÍ ADICE NA ALKENY A ALKYNY

Přebytek elektronů na násobné vazbě alkenů a alkynů umožňuje adiční reakce elektrofilních činidel. Alkeny ochotně adují halogenovodíky, halogeny, kyselinu sírovou, kyselinu chlornou, kyselinu bromnou apod. Trojná vazba je proti dvojně zkrácena, elektrony π jsou poutány pevněji, a proto elektrofilní adice probíhají u acetylenů pomaleji.

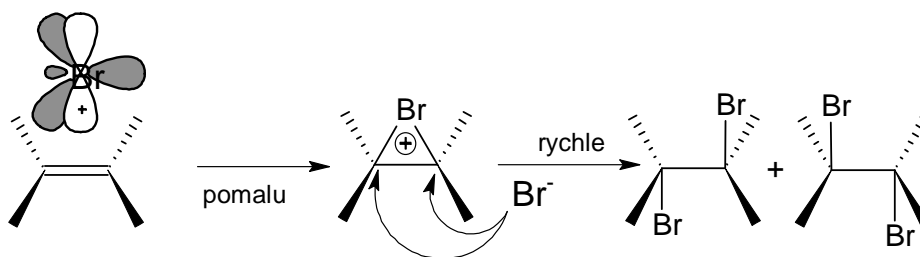
Mechanismus adiční reakce elektrofilu s π -vazbou je obracená reakce eliminace. σ -Vazba je energeticky níže položena než π -vazba, adiční reakce běžně jsou energeticky méně náročné než eliminace a probíhají za mírnějších podmínek než eliminace.

Elektrofilní adice na nenasycené uhlovodíky mohou probíhat dvěma mechanismy

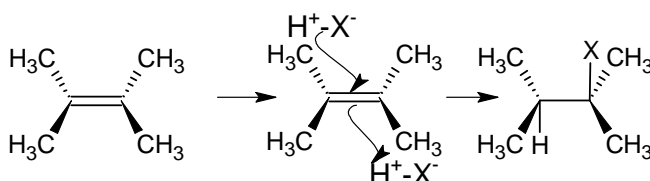
Ad_E2 mechanismus je obracený k **E1** mechanismu. Činidla, reagující tímto mechanismem, lze rozdělit do dvou skupin: Do první skupiny patří činidla, jejichž **atakující elektrofilní částicí je H⁺**, např. HF, HCl, HBr, HI, H₂O/H⁺, H₂S/H⁺, ROH/H⁺, RSH/H⁺ apod.



Druhá skupina elektrofilních činidel neobsahuje kyselý vodík: **Br₂/CHCl₃**, **Br₂/H₂O**, **Br₂/FeBr₃**, **HO⁻Cl⁺**, **HO⁻Br⁺**, **AcO⁻Hg²⁺(AcO⁻)₂**, jejichž **atakující elektrofilní částice je halogenový kation s prázdným p-orbitalem**.



Ad_E3 mechanism vyžaduje současnou srážku tří reakčních částic, která je málo pravděpodobná, adice málokdy probíhají tímto mechanismem. Přesto adiční reakce mohou probíhat s nedisociovaným činidlem.

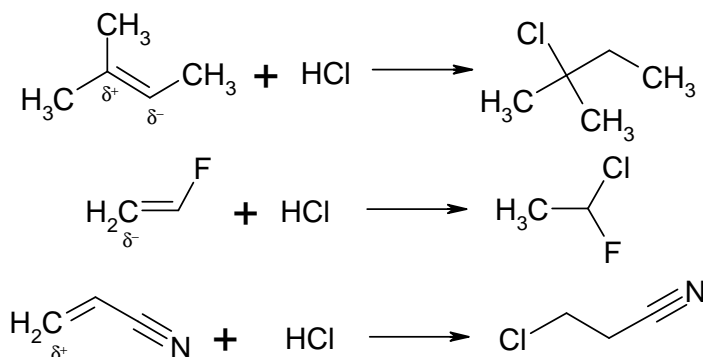


Orientace elektrofilních adicí – Markovnikovo pravidlo

Jsou-li substituenty na dvojně a trojně vazbě umístěny nesymetricky, je rozložení π -elektronů je rovněž nesymetrický. Iontová adice na nesymetricky substituované alkeny se řídí určitými zákonitostmi orientace. Orientace elektrofilních adicí se řídí Markovnikovým pravidlem.

Dobrým vodítkem při odvozování směru adice nesymetrických činidel na substituované alkeny je odhad stability karkationtu.

Při odhadu orientace adice lze také vycházet z polarizace vazby π , např.



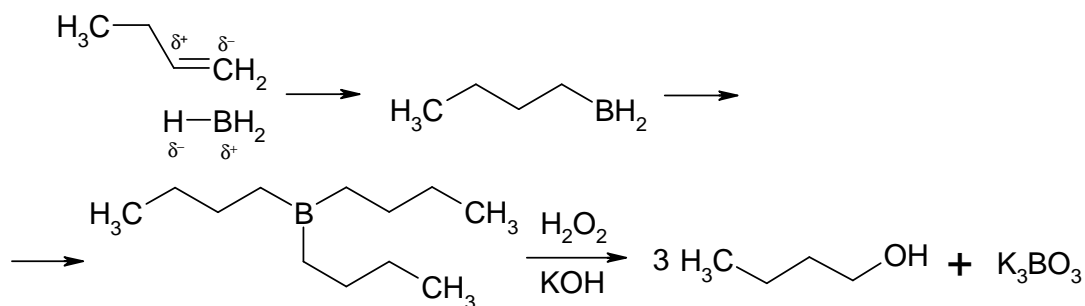
Stereochemie elektrofilních adicí

Adice elektrofilních činidel na násobné vazby probíhají **trans-mechanismem**, tzn. adované částice přistupují k vazbě z opačných stran.

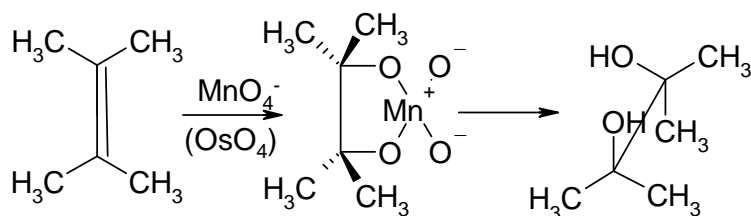
Hydroborace, hydroxylace a apoxidace dvojn  vazby

Všechny uveden  reakce řadíme k iontov m adicím, ze stereochemického hlediska tyto reakce probíhají **cis-mechanismem**.

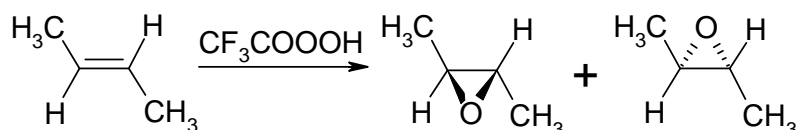
Hydroborace spočívá v adici diboranu (B_2H_6) na dvojnou vazbu. Připojení boranu k dvojn  vazbě se děje v souladu s polarizací vazby $C=C$ a s polaritou vazby $B-H$, reakce probíhá až do stadia trialkylboran . Trialkylboran mohou být použity k přípravě alkoholů, a to oxidací pomocí peroxidu vodíku v alkalick m prostředí (vzniká produkt proti Markovnikovu pravidlu).



Hydroxylací olefinů se rozumí připojení dvou hydroxylových skupin k dvojn  vazbě. Reakce se provádí pomocí manganistanového iontu nebo oxidu osmičelého.

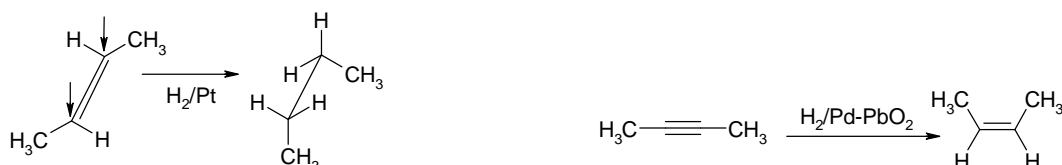


Epoxidace je reakce alkenů s organickými peroxykyselinami za vzniku 1,2-epoxyalkan  (oxiran , epoxidů)



Katalytick  hydrogenace

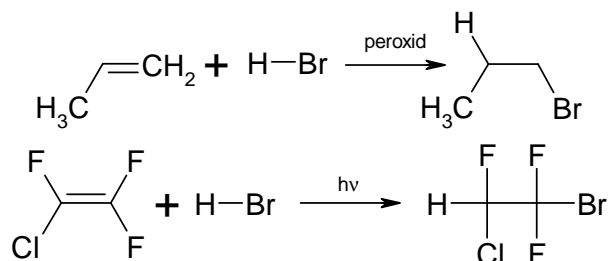
Probíhá na povrchu jemn  rozptýleného kovu (platiny, paladia, niklu aj.), kde adsorbován vodík. Ze stereochemického hlediska probíhá katalytick  hydrogenace **cis-mechanismem**:



Radikálové adice

Radikálové adice mají řetězový charakter a probíhají **trans-mechanismem**, tzn. adované částice přistupují k vazbě z opačných stran.

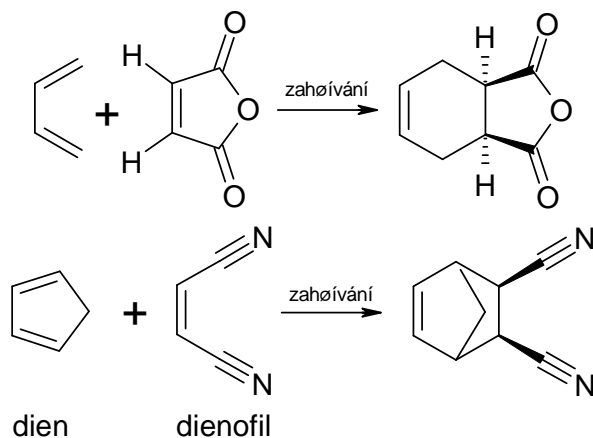
Orientační pravidlo (Kharashovo pravidlo): Nepárovaný elektron dodává volným radikálům povahu elektrofilní činidel a adují se na místo s největší hustotou elektronů, ale podstatnou úlohu hrají sterické podmínky. Např.



Cykloadice

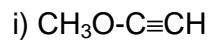
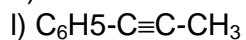
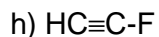
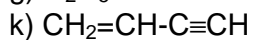
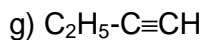
Při adiční reakci dochází k překryvu orbitalů π -vazby s orbitaly adujících se částic synchronně se zachováním orbitalové symetrie.

Preparativní význam má 1,4-adice dienu s nenasycenou sloučeninou s násobnou vazbou aktivovanou $-I$ nebo $-M$ efektem. Tato komponenta se nazývá dienofilní. Připojení dienu k dienofilu probíhá *cis*-mechanismem, proto v produktu zůstává zachována konfigurace obou reaktantu. Např.

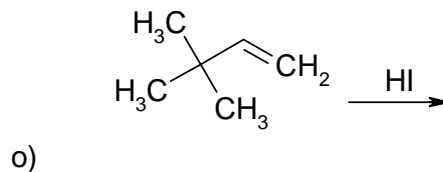
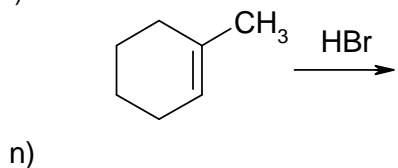
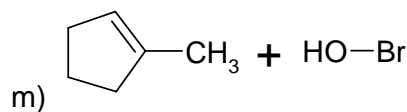
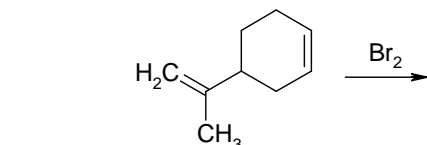
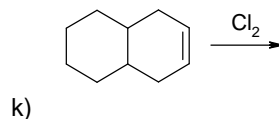
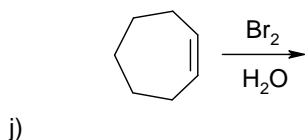
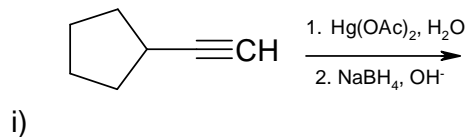
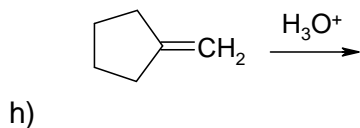
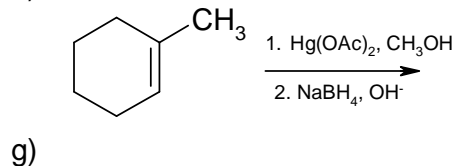
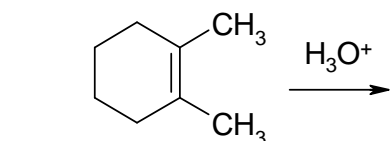
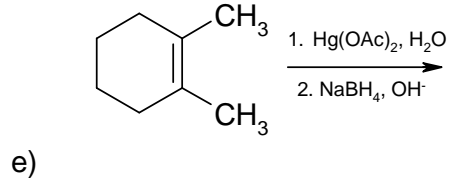
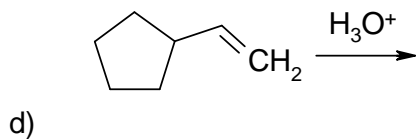
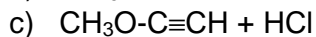
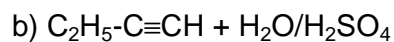
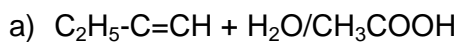


ÚLOHY

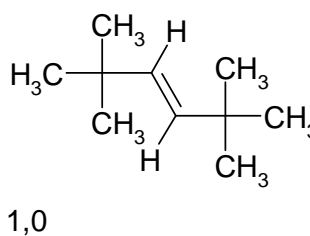
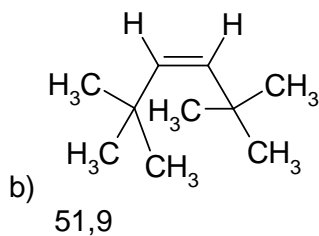
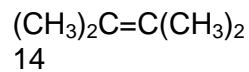
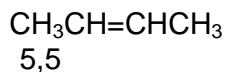
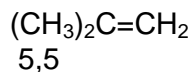
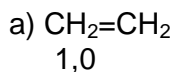
1. Určete elektrofilní částice z následujících činidel při elektrofilních adicích: HBr, HOCl, Cl₂, Hg(OAc)₂,
2. Napište, jak je polarizována vazba π v následujících sloučeninách a jejich produkty adice HCl
 - a) CH₃CH=CH₂
 - b) (CH₃)₂C=CHCH₃
 - c) C₆H₅-C(CH₃)=CH₂
 - d) CH₃-CH=CH-CF₃
 - e) CH₂=CHCl
 - f) CH₂=CHOCH₃



3. Předpověďte hlavní produkty těchto reakcí:



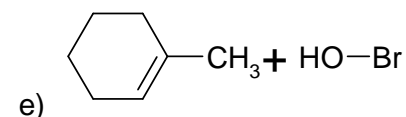
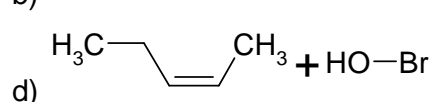
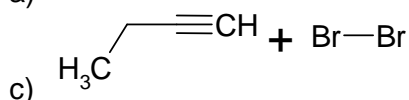
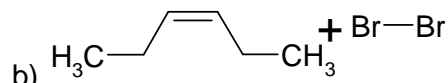
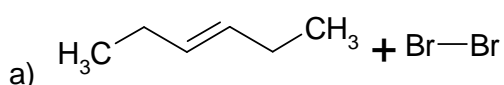
4. Vysvětlete poměr relativních rychlostí elektrofilní adice bromu na:



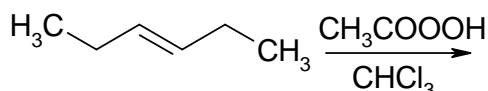
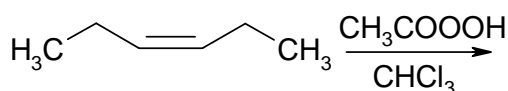
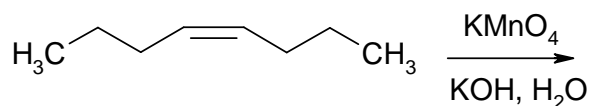
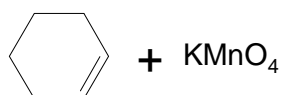
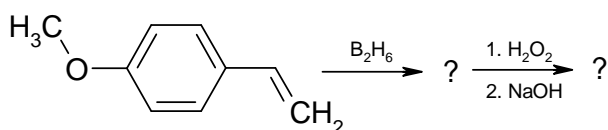
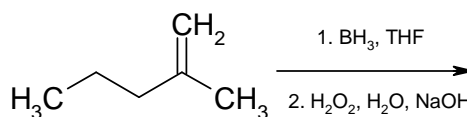
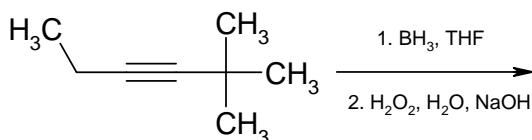
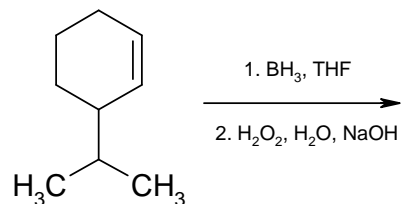
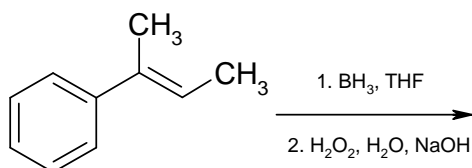
5. Vysvětlete tvorbu:

- 1-brom-2-jodcyklohexanu při iontové reakci cyklohexenu s bromem v přítomnosti jodidu sodného
- cyklického produktu C_5H_9BrO při bromaci 5-hydroxypent-1-enu v methanolu
- dvou produktů 3-chlorbut-1-en a 1-chlorbut-2-en při reakci buta-1,3-dienu s chlorovodíkem
- 4-brom-3-methoxybut-2-enu (63 %), 3,4-dibrombut-1-enu (22 %), *cis*- a *trans*-1,4-dibrombut-2-enu (11 %), *cis*- a *trans*-1-brom-4-methoxybut-2-enu (4 %) reakcí butadienu s bromem v methanolu.

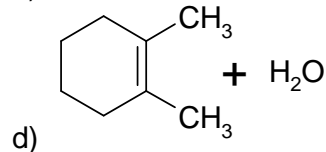
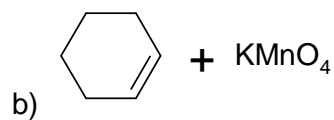
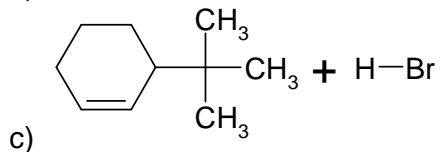
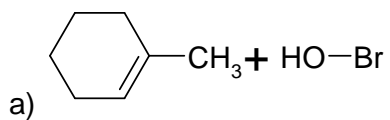
6. Napište prostorovou strukturu (v perspektivních vzorcích a Fischerově projekci) produktů těchto reakcí



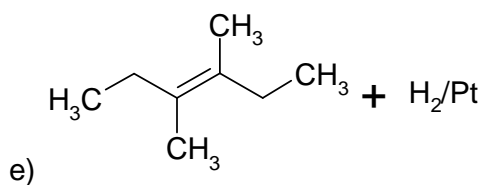
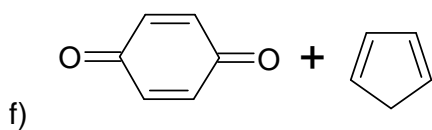
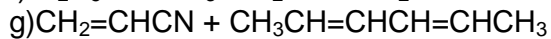
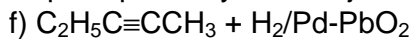
7. Předpovědějte hlavní produkty těchto reakcí



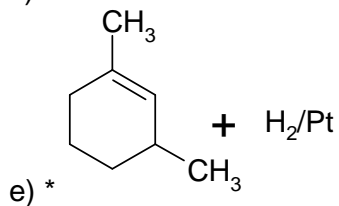
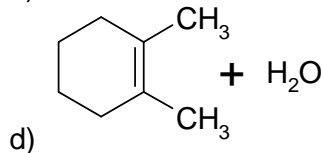
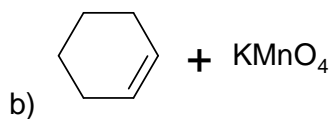
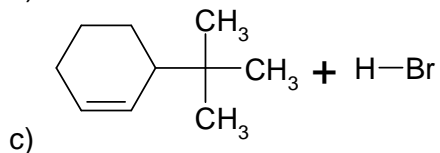
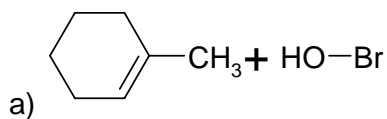
8. Znázorněte konformace produktů těchto reakcí



9. Napište produkty následujících reakcí:



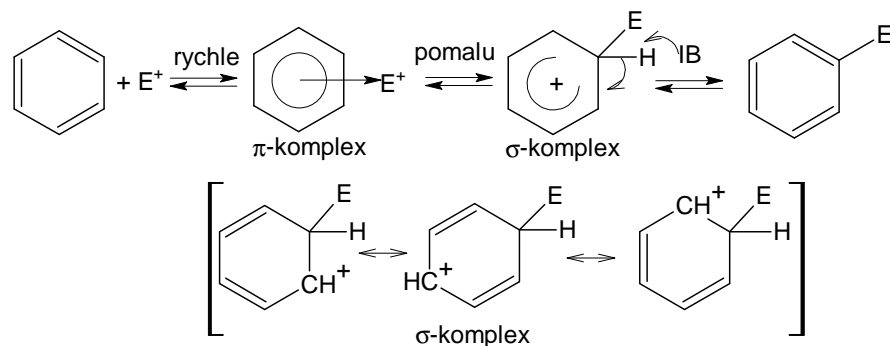
10. Znázorněte konformace produktů těchto reakcí



AROMATICKÉ ELEKTROFILNÍ SUBSTITUCE

Planární monocyklická molekula s konjugovaným π systémem, který obsahuje $4n + 2$ elektronů, je stabilní a aromatická. Pokud obsahuje $4n$ elektronů, je molekula vysoce nestabilní (antiaromatická).

Typickou reakcí arenů je elektrofilní substituce S_E . Do této skupin reakcí patří např. nitrace, halogenace, sulfonace, alkylace a acylace. Předpokládá se, že aromatická elektrofilní substituce probíhá ve třech stupních: tvorba π -komplexu, přeměna na σ -komplexu a odštěpení protonu. Vznik σ -komplexu je stupněm určujícím rychlost celé reakce.



Reakce	Typický substrát	Reagent	Elektrofil	Konečný produkt
Halogenace	Ar-H	$X_2 + \text{Lewisova kyselina}$	$X-X \cdot -AlCl_3$ ($X = Br, Cl$)	Ar-X
Nitrace	Ar-H	$HNO_3 + H_2SO_4$	$O=N=O^+$	Ar-NO ₂
Sulfonace	Ar-H	konc. H_2SO_4 nebo oleum ($H_2SO_4 + SO_3$)	$O=S(=O)_2^+$ nebo $OH-S(=O)_2^+$	Ar-SO ₃ H
Friedelova-Craftsova alkylace	Ar-H	$R-X + \text{Lewisova kyselina (AlCl}_3)$	R^+ (R může přesmykovat)	Ar-R (často dochází k polyalkylacím aromátů)
Friedelova-Craftsova acylace	Ar-H	$RCOX + \text{Lewisova kyselina}$ (X = halogen, RCOO)	$R-C(=O)^+$	Ar-COR
Kopulace	Aminy, fenoly	Diazoniová sůl (vzniká z $Ar'-NH_2 + HNO_2$)	$Ar'-N=N^+$	$Ar'-N=N-Ar$

Reakce	Typický substrát	Reagent	Elektrofil	Meziprodukt	Konečný produkt
Gattermanova-Kochova formylace	Aromatické uhlovodíky	CO, HCl, AlCl ₃ , CuCl	$H-C(=O)^+$	ArCHO	ArCHO
Gattermanova formylace	Fenoly	Zn(CN) ₂ , HCl	$H-C(=N-H)^+$	ArCH=NH	ArCHO
Hoeschova reakce	Fenoly	RCN, HCl, Zn ²⁺	$R-C(=N-H)^+$	ArRC=NH	ArCOR
Chlormethylace	Jakékoliv aromáty	CH ₂ =O, HCl	$H-C(=O)-O-H^+$	ArCH ₂ OH	ArCH ₂ Cl
Kolbeho-Schmidtova reakce	Fenoláty	NaOH, CO ₂	CO ₂	ArCO ₂ Na	ArCO ₂ H
Reimerova-Tiemannova reakce	Fenoly	CHCl ₃ , NaOH	$Cl-C(=O)-Cl$ (dichlorkarben)	ArCHCl ₂	ArCHO

Substituenty již přítomné na jádře určují polohu vstupujícího substituentu, a to buď do poloh *ortho* a *para* (-alkyl, -aryl, -OH, -OR, -OCOR, NH₂, NHR, NR₂, , halogen apod.), nebo do polohy *meta* (-CF₃, CCl₃, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, -COX, -CN, -NO₂, -⁽⁺⁾NH₃, ⁽⁺⁾NHR, -⁽⁺⁾NR₂, -SO₃H apod.). Orientující vliv substituentu Z na elektrofil E^+ je dán tím, jak Z ovlivňuje rozložení náboje v prvním tranzitním stavu (A^{\ddagger}). Všechny *o*-,*p*-dirigující substituenty Z saturují svým efektem +M (resp. +I) elektronový deficit objevující se v

alternujících polohách *ortho* a *para* ke vstupujícímu elektrofilu. Naopak pro *m*-dirigující skupinu je stabilnější uspořádání se substituentem v nealternující poloze.

ÚLOHY

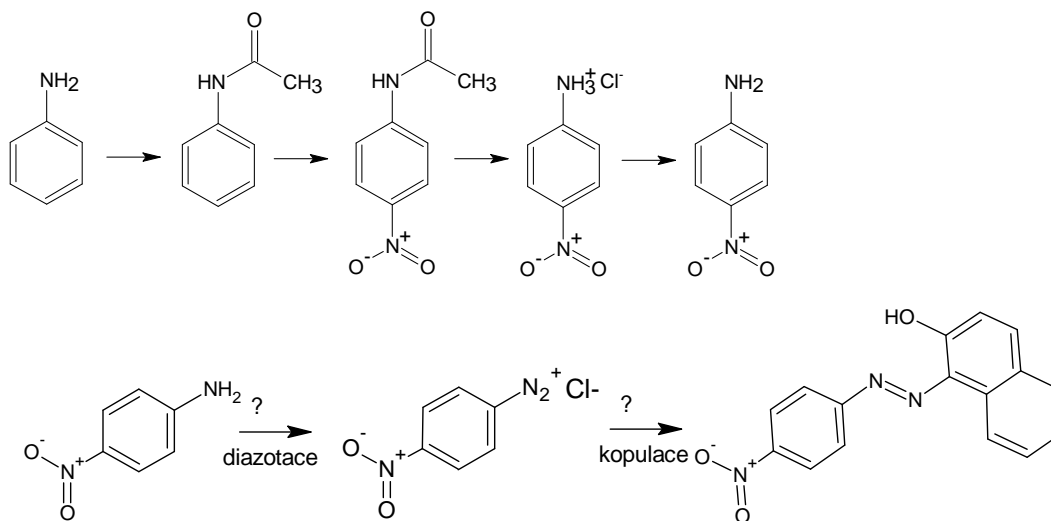
1. Klasifikujte uvedené substituenty z hlediska elektrofilní aromatické substituce jako *o,p*-dirigující aktivující resp. dezaktivující a jako *m*-dirigující:

- | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| a) $-\text{CH}_3$ | h) $-\text{CH}=\text{O}$ | n) $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ | u) $-\text{N}^{(+)}\text{H}_3$ |
| b) $-\text{CF}_3$ | ch) $-\text{O}^{(-)}$ | o) $-\text{C}_6\text{H}_5$ | v) $-\text{COOH}$ |
| c) $-\text{Cl}$ | i) $-\text{OCH}_3$ | p) $-\text{CH}_2\text{Cl}$ | w) $-\text{CONH}_2$ |
| d) NH_2 | j) $-\text{SC}_2\text{H}_5$ | q) $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$ | x) $-\text{COOCH}_3$ |
| e) $-\text{NHCOCH}_3$ | k) $-\text{CN}$ | r) $-\text{COCH}_3$ | y) $-\text{CCl}_3$ |
| f) $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | l) $-\text{PH}_2$ | s) $-\text{OC}_6\text{H}_5$ | z) $-\text{S}^{(+)}(\text{CH}_3)_2$ |
| g) $-\text{NO}_2$ | m) $-\text{SO}_3\text{H}$ | t) $-\text{NR}_2$ | |

2. Nitrace disubstituovaných derivátů benzenu $\text{C}_6\text{H}_4\text{XY}$ je ovlivněna oběma substituenty, jejichž účinky se mohou buď sčítat, nebo vzájemně více či méně rušit. V druhém případě převládne vliv toho substituentu, který má větší aktivující efekt. Do které polohy proběhne převážně mononitrace těchto benzenových derivátů:

- | | | |
|--|---|--------------------------|
| a) <i>m</i> -xylenu | b) <i>p</i> -xylenu | c) <i>p</i> -bromtoluenu |
| d) <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)acetamidu | e) <i>m</i> -dinitrobenzenu | f) resorcinolu |
| g) <i>p</i> -chlorfenolu | h) <i>o</i> -fluoranisolu | i) <i>p</i> -nitranilinu |
| j) <i>o</i> -toluylové kyseliny | k) <i>p</i> -terc.butyltoluenu | l) isoftalové kyseliny |
| m) <i>p</i> -hydroxybenzoové kyseliny | n) 4-hydroxybenzenu-1,3-disulfonové kyseliny? | |

3. Doplňte činidla použitá v následujících reakcích



4. Nakreslete následující reakce, pojmenujte vzniklé produkty:

- Nitrace naftalenu do 1. a 2. stupně.
- Sulfonace naftalenu do 1. a 2. stupně.

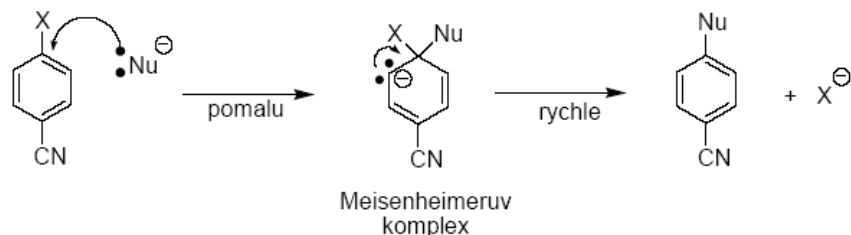
- c) Reakce toluenu s propanoylchloridem za katalýzy chloridem hlinitým.
- d) Reakce bezenu s 1-chlorpropanem za katalýzy chloridem hlinitým.
- e) Reakce bezenu s chloridem kyseliny pentanové za katalýzy chloridem hlinitým.
- f) Reakce bezenu s propenem za katalýzy chloridem hlinitým do 1. a 2. stupně.
- g) Reakce toluenu s chlorem za 1) přítomnosti FeCl_3 , 2) UV záření.
- h) Reakce ethylbenzenu s bromem za 1) přítomnosti FeBr_3 , 2) UV záření.
- i) Reakce 1-nitronaftalenu se železem a zředěnou kyselinou sírovou.
- j) Reakce *p*-nitrotoluenu se zinkem 1) v prostředí HCl , 2) v prostředí NaOH .
- k) Reakce benzendiazoniumchloridu se siřičitanem sodným.
- l) Reakce *m*-sulfobenzendiazoniumchloridu s *N,N*-dimethylanilinem v kyselém prostředí při 0°C .

5. Nakreslete chemické rovnice přípravy následujících látek.

- a) ethylbenzen z benzenu
- b) toluen z benzenu
- c) kumen z benzenu
- d) benzaldehyd z benzenu
- e) 1,3-dichlorbenzenu z benzenu
- f) 1,3-dibrombenzenu z anilinu
- g) naft-1-ylaminu z naftalenu
- h) 1-fluornaftalenu z naft-1-ylaminu
- i) 1-jodnaftalenu z naft-1-ylaminu
- j) naft-1-ylhydrazinu z naft-1-ylaminu

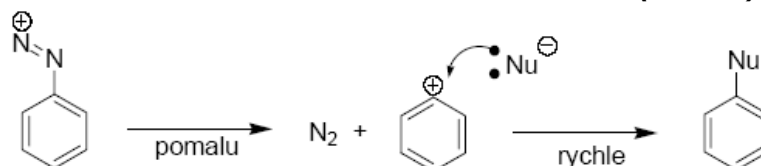
Nukleofilní aromatické substituce

Adičně-eliminační mechanismus (S_N2Ar)



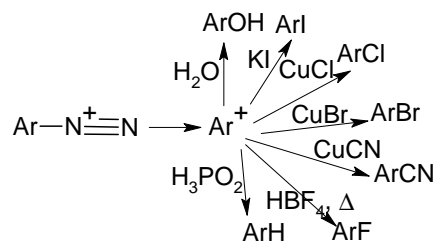
- Mechanismus možný jen tehdy, když aromatický cyklus nese elektronakceptorní substituenty (nejlépe v *ortho* a *para* pozicích).
- Krokem určujícím rychlost reakce je *adice nukleofilu* na aromát (S_N2Ar).
- Pořadí reaktivity arylhalogenidů v S_N2Ar : $F > Cl > Br > I$.

Monomolekulární nukleofilní aromatická substituce (S_N1Ar)

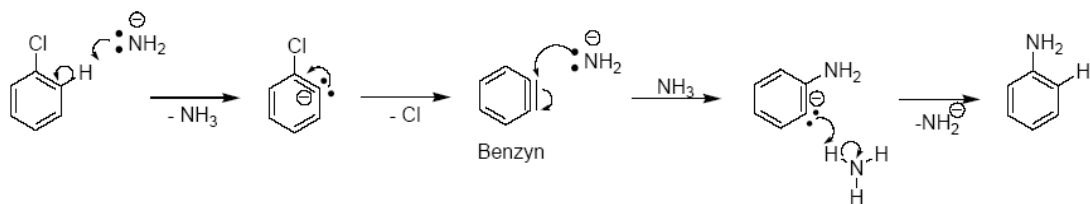


- **Schiemannova reakce** (příprava arylfluoridů z diazoniových solí tetrafluoroboritanů).
- **Sandmeyerova reakce** (není to typická S_N1Ar , reakce je katalyzovaná Cu^+ a zahrnuje procesy s přenosem elektronu).

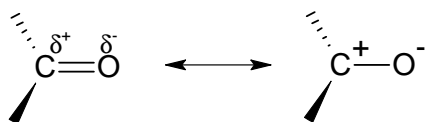
Syntetické využití aryldiazoniových solí



Eliminačně-adiční (dehydroarenový) mechanismus: Typický mechanismus pro substituční reakce na substrátech bez elektronakceptorních skupin a v přítomnosti velice silných zásad ($BuLi$, $PhLi$, $NaNH_2$, KNH_2).



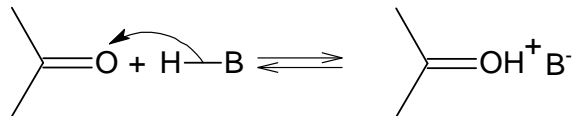
NUKLEOFILNÍ ADICE NA POLÁRNÍ π -VAZBU



Nesymetrické rozložení elektronů π polární dvojné vazby C=O, C=N, C \equiv N, vyplývající z vyšší elektronegativity druhé atomu způsobuje deficit elektronů na uhlíku. Při adičních reakcích na karbonylovou skupinu aldehydů, ketonů, kyselin a jejich derivátů dochází k adici nukleofilní částice na elektrodeficitní uhlík. Nukleofilní adice na polární π -vazbu může být reverzibilní i ireverzibilní. Produktem adice mohou být látky stálé, izolovatelné, jiné odštěpují již za podmínek reakce molekulu vody, alkoholu, halogenovodíku apod. a přecházejí na sloučeniny nasycené.

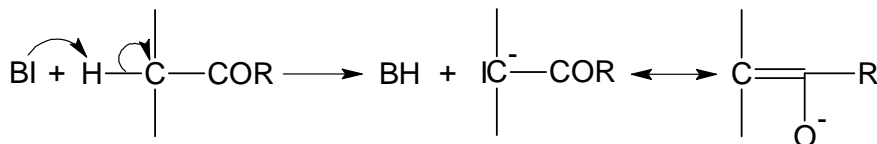
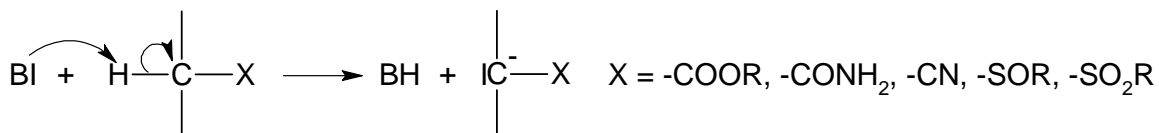
Kyselá a bazická katalýza při adici na karbonylovou skupinu

Při adičních reakcích na násobných polárních vazbách je nejpomalejším stupněm určujícím rychlost celé reakce adice nukleofilní částice. Přídavek kyseliny zvyšuje adiční schopnost karbonylové skupiny a urychluje reakci.



Přídavek kyseliny ale snižuje koncentraci nukleofilního činidla, které se aduje. Je obvykle určité optimální pH, při němž reakční rychlost studované reakce dosahuje maxima. Účelem bazické katalýzy je naopak zvýšit koncentraci reaktivních nukleofilních částic z málo disociované sloučeniny.

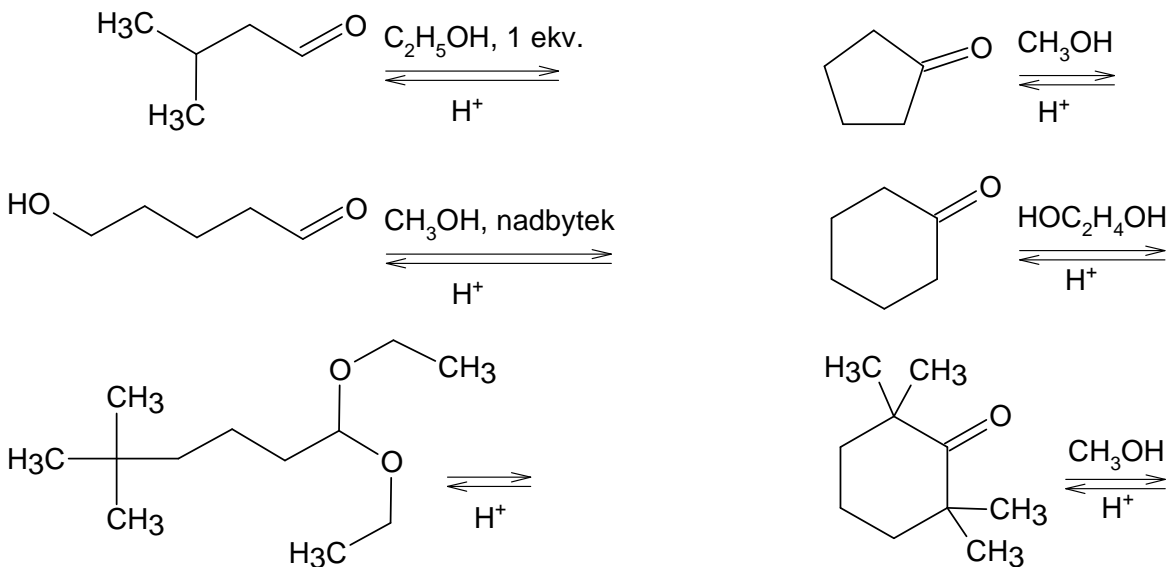
Např. HCN, aldehydy, ketony, deriváty kyselin, nitrily, sulfoxid, sulfony apod.



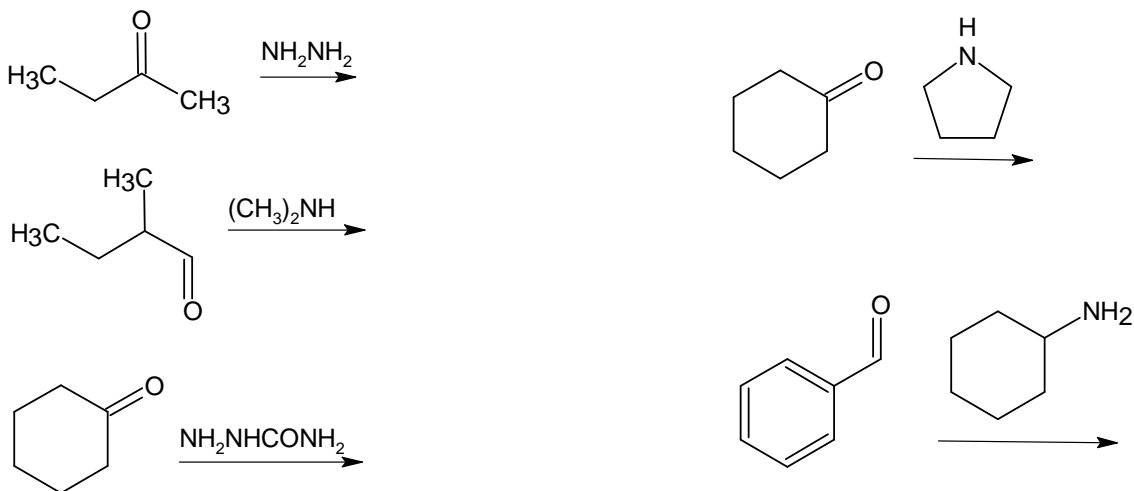
ÚLOHY

1. Napište produkty následujících reakcí:

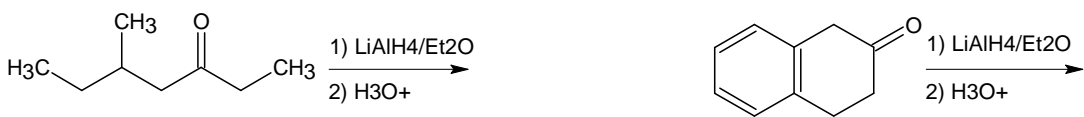
Adice vody a alkoholů

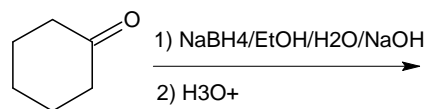
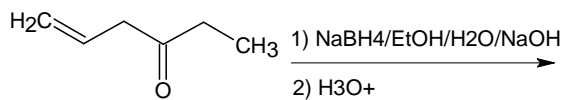
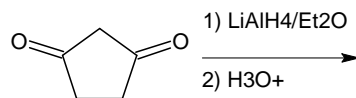
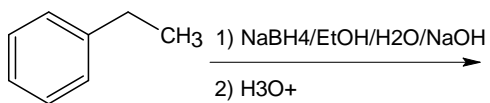


Adice dusíkatých nukleofilů

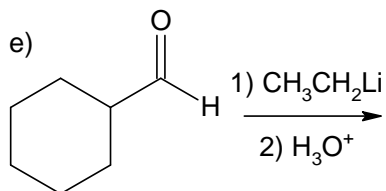
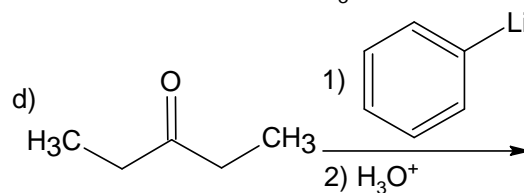
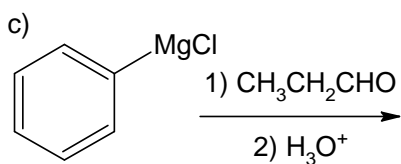
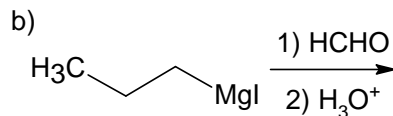
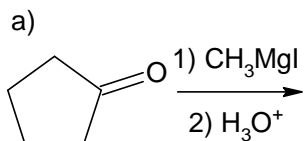


Reakce s hydridovým nukleofilem

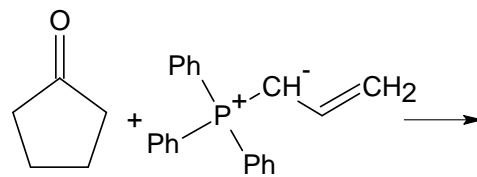
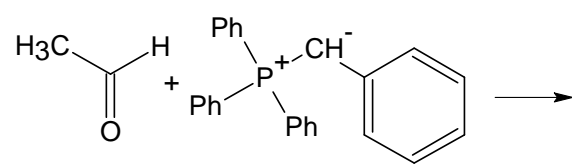
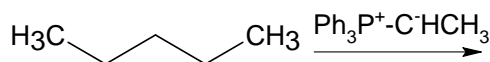
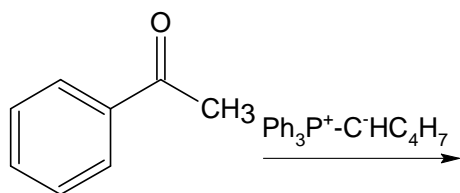




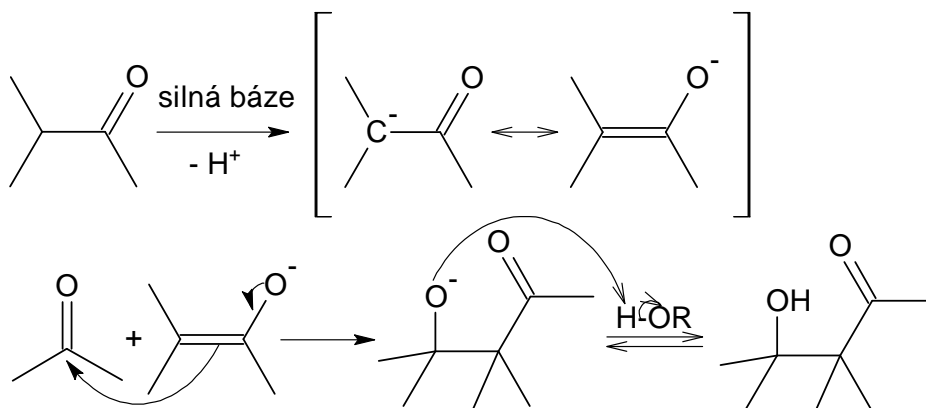
Grignardova reakce



Wittigova reakce



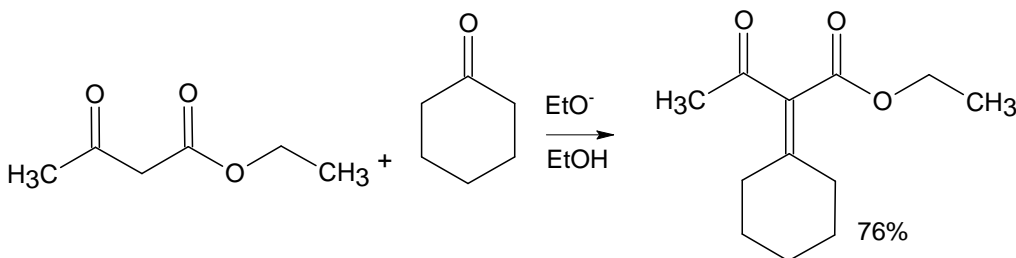
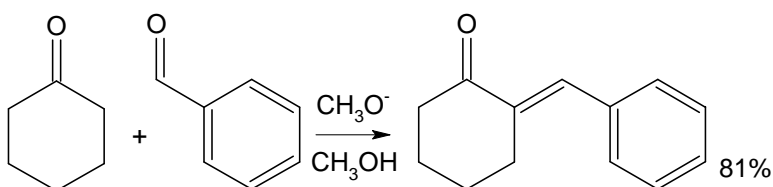
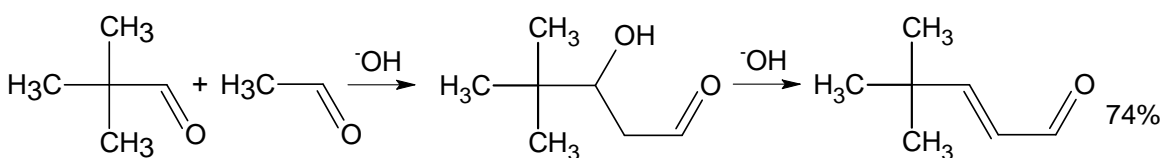
KARBONYLOVÁ KONDENZACE

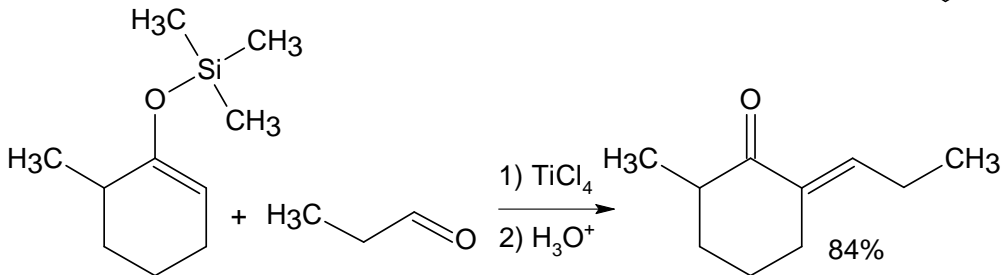
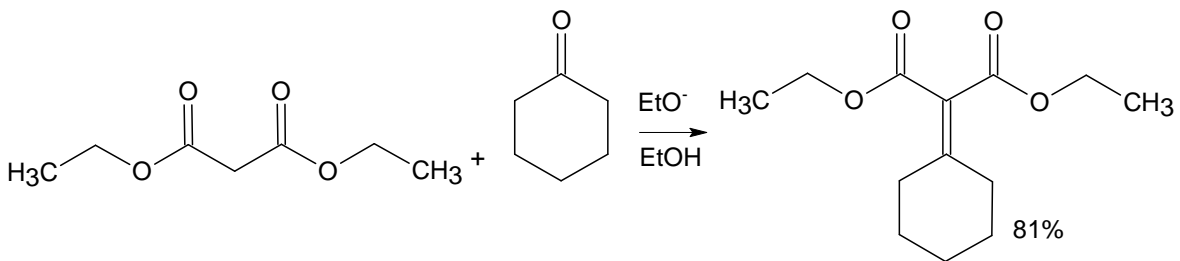


ÚLOHY

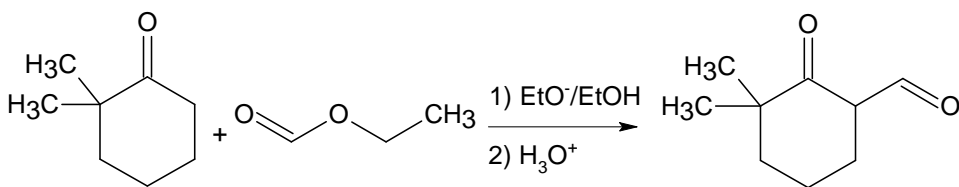
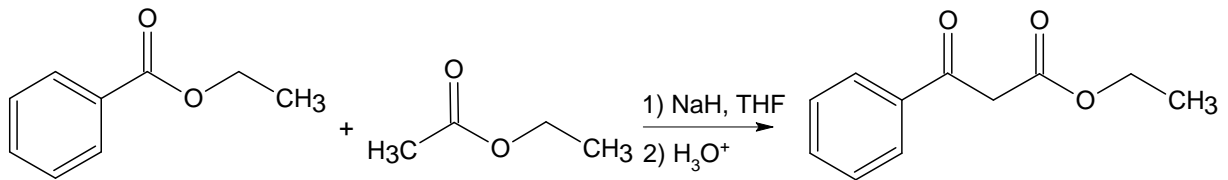
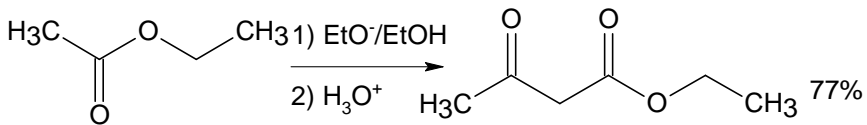
1. Rozepište mechanismy následujících reakcí:

Aldolová kondenzace - Mechanismus adičně-eliminací

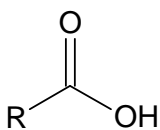




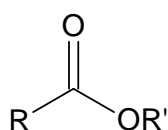
Claisenova kondenzace - Mechanismus adičně-eliminací



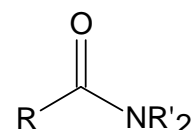
NUKLEOFILNÍ SUBSTITUCE KARBOXYLOVÝCH KYSELIN A JEJICH DERIVÁTŮ – MECHANISMUS ADIČNĚ-ELIMINAČNÍ



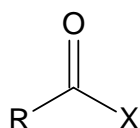
Karboxylová kyselina



Ester

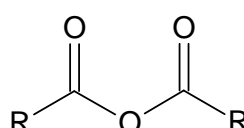


Amid



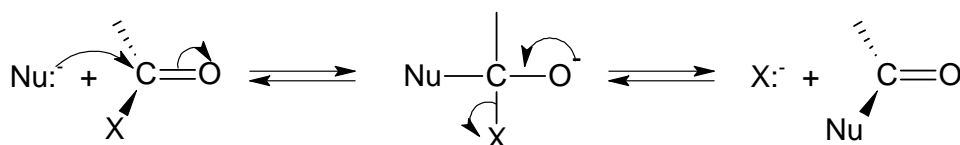
Acylohalogenid

X=Cl, Br



Anhydrid karboxylové kyseliny

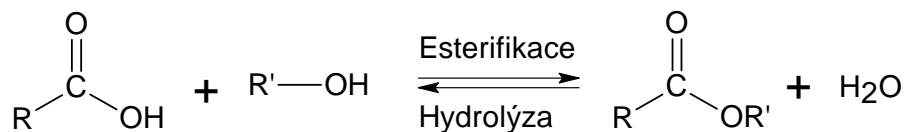
Reakční mechanismus nukleofilní substituce karboxylových kyselin a jejich derivátů a mechanismus nukleofilní adice na karbonylu jsou podobné. Na rozdíl od aldehydů a ketonů, karboxylové kyseliny a jejich deriváty mají elektronegativní odstupující skupinu, nukleofilní adicí na C=O vzniká nestabilní intermediát, který podléhá eliminaci a regeneruje novou C=O skupinu, a nukleofil tak substituje elektronegativní odstupující skupinu. Taková nukleofilní substituce karboxylových kyselin a jejich derivátů se často nazývá **přenos acylu** a její mechanismus je následující:



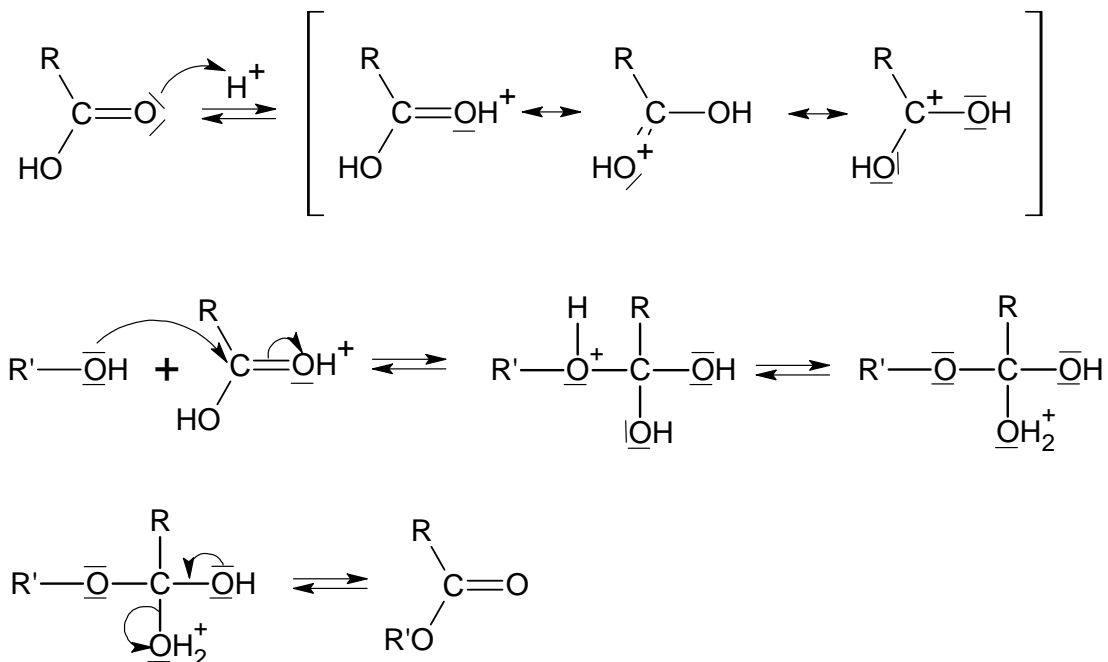
Snadnost odštěpení odstupující skupiny je nepřímoúměrná s její bazicitou. Tak tím je odstupující skupina bazičtější, tím méně ochotně se odštěpí. Silnější báze ochotněji poskytuje svůj elektronový pár elektrofilu, v tom případě je karboxylový uhlík. Ve skupině karboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů odstupující skupina, elektronegativní skupina vázaná na karboxylovém uhlíku, je báze, ale slabší báze než nukleofil. Např. přenos acylu probíhá dobře u acylohalogenidů, protože halogenidový ion je slabá báze. Tak acylohalogenidy mají velmi dobře odstupující skupinu. Naopak, přenos acylu neprobíhá u aldehydů a ketonů, protože skupina tzv. odstupující je buď hydrid nebo karbanion, je příliš silná báze, aby byl dobrou odstupující skupinou.

Nejen odstupující skupina je báze, ale i atakující nukleofil je také báze. Obecně je atakující nukleofil silnější báze než odstupující skupina. U nukleofilní substituce je hlavní rozhodující faktor relativní bazicita nukleofilu vůči odstupující skupině. Reaktivita derivátů karboxylových kyselin souvisí se stabilitou odstupující skupiny a klesá v řadě: acylohalogenidy > anhydridy > kyseliny > estery > amidy.

Esterifikace



Protože hydroxidový iont je špatná odstupující skupina, reakce se urychluje katalytickým množstvím kyseliny, např. H_2SO_4 , H_3PO_4 , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$.



Esterifikace je rovnovážná reakce, rovnovážná konstanta esterifikační reakce je poměrně malá. Pro zvýšení výtěžku reakce se odebírá produkt destilací nebo se odstraňuje voda azeotropní destilací.

Acylohalogenidy a Anhydridy karboxylových kyselin

Obecně se v organické syntéze používá jenom acylchloridy, Acylbromidy a acyljodidy jsou dražší a méně stabilní, hůře se s nimi pracuje. Acylfluoridy se připravují velmi obtížně, a proto se jen zřídka syntetizují.

Acylchloridy se syntetizují z karboxylových kyselin reakcemi s thionylchloridem SOCl_2 , s chloridem fosforitým a fosforečným PCl_3 , PCl_5 .

Anhydridů se připravují reakcí kyseliny s acylohalogenidem nebo dehydratací.

Reakce s dusíkatými, hydridovými a uhlíkatými nukleofily

Nejstudovanější dusíkaté nukleofily v organické chemii jsou amoniak, primární a sekundární aminy, všechny reagují s karboxylovými kyselinami a jejich deriváty za vzniku amidů.

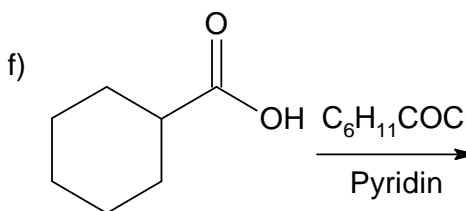
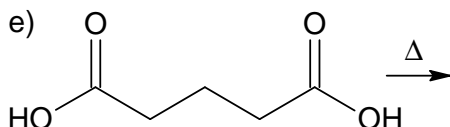
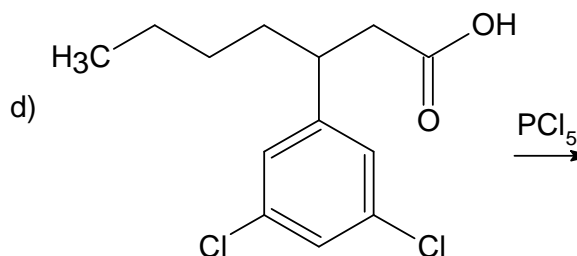
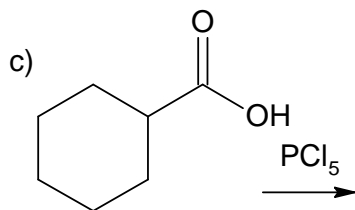
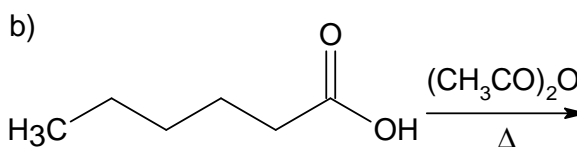
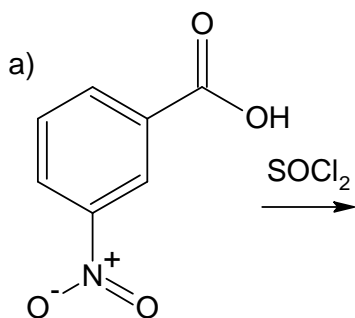
Lithium aluminum hydrid redukuje karboxylové kyseliny a jejich deriváty (kromě amidů) na primární alkoholy, amidy na aminy. Sodium borohydrid je mnohem slabší hydridový donor než lithium aluminum hydrid, z derivátů karboxylových kyselin redukuje jen acylhalogenidy.

Estery reagují s Grignardovými činidly podobně jako s hydridy. Karboxylové kyseliny reagují s Grignardovými činidly za vzniku nerozpustných solí, reakce se většinou zastavují v tomto stádiu. Naopak s organolithium činidly reagují na ketony.

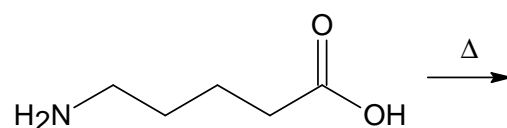
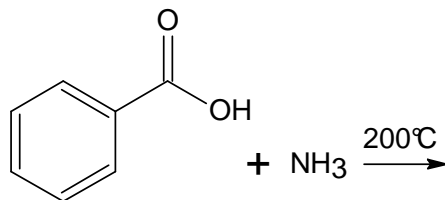
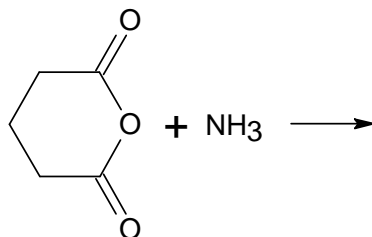
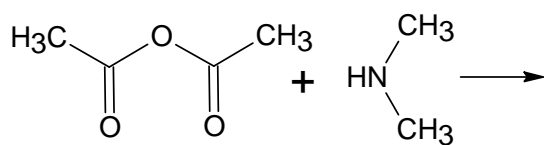
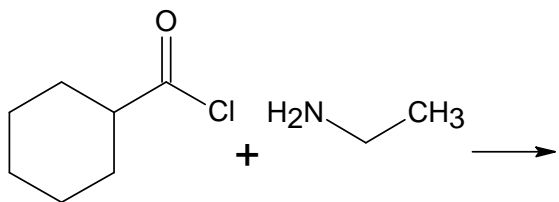
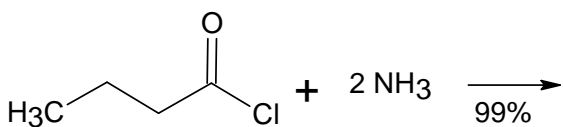
ÚLOHY

Předvídejte hlavní produkty následujících reakcí

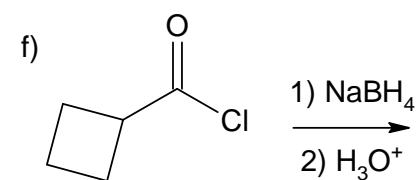
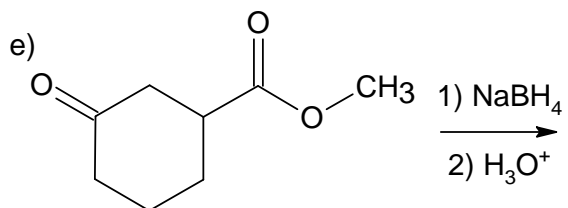
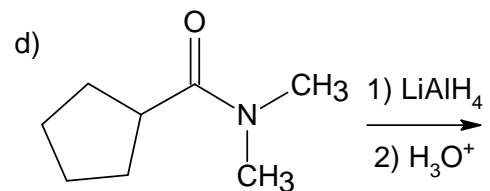
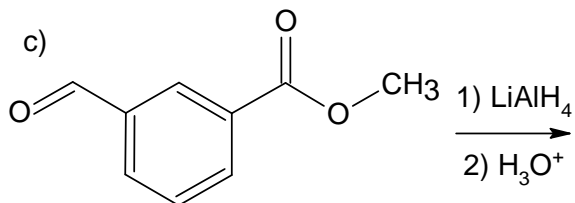
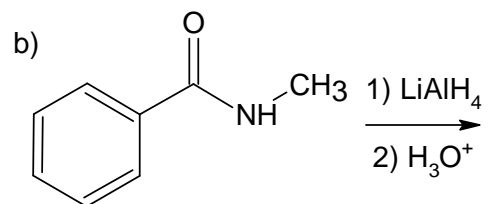
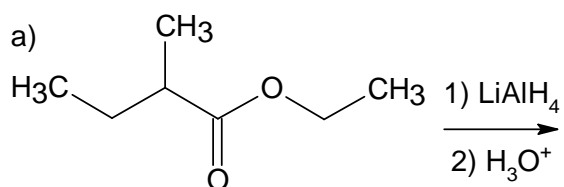
1. Příprava anhydridů a halogenidů karboxylových kyselin



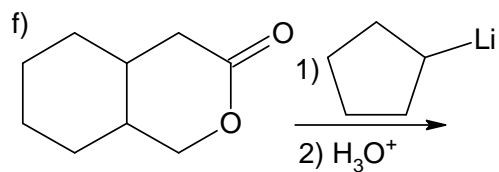
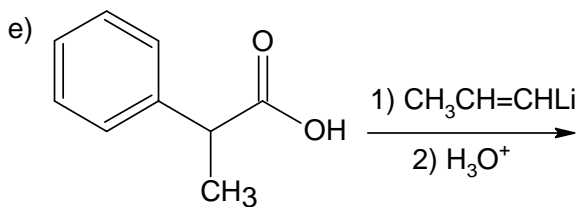
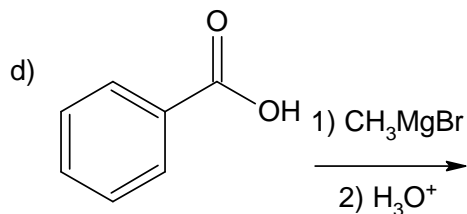
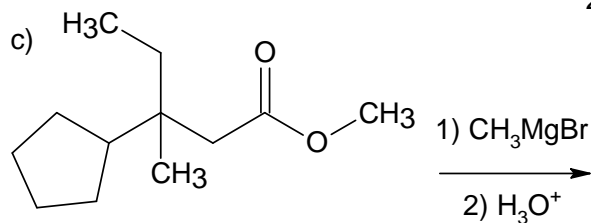
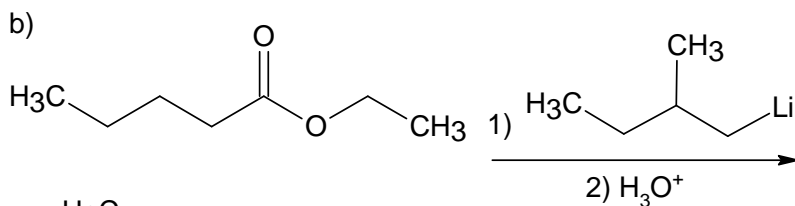
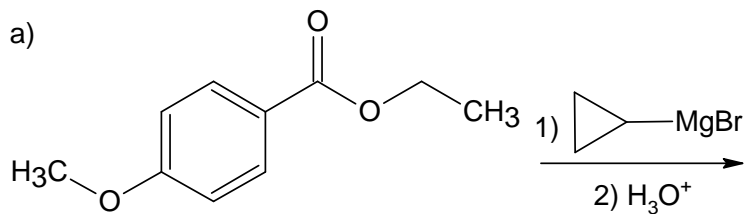
2. Reakce s dusíkatými nukleofily



3. Reakce s hydridovými nukleofily



4. Reakce uhlíkatými nukleofily

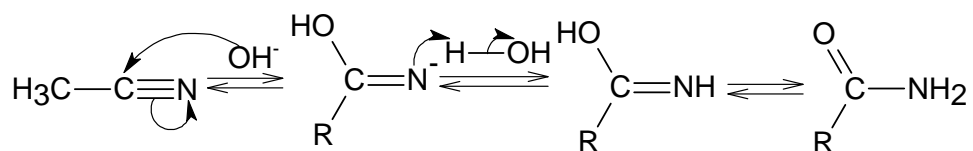


NITRILY

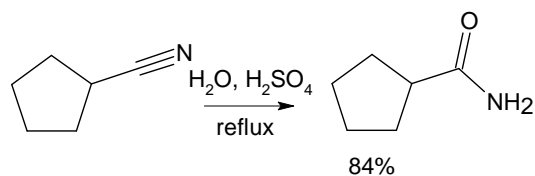
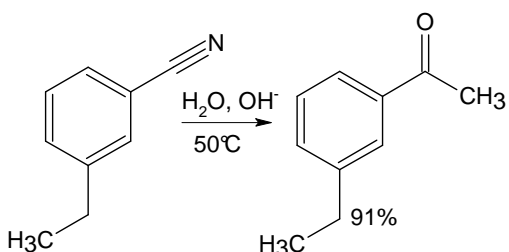
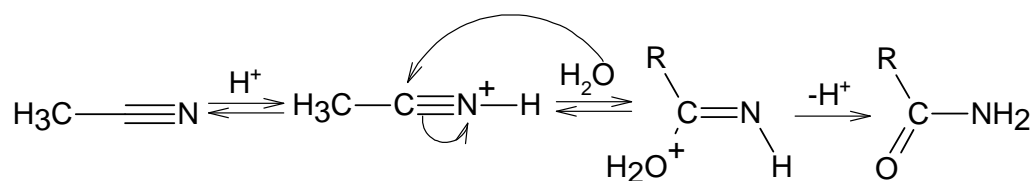
Nitrily jsou často zařazen mezi deriváty karboxylových kyselin, ale z hlediska reaktivity jsou podobné karbonylům.

Hydrolýza nitrilů

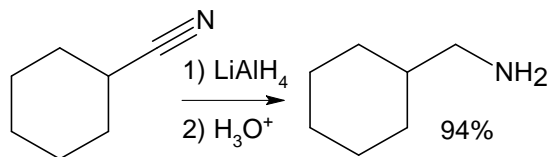
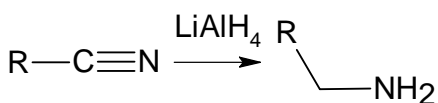
za bazické katalýzy:



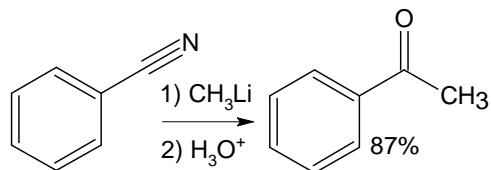
za kyselé katalýzy:



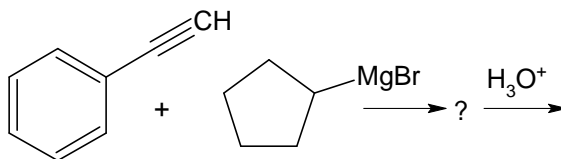
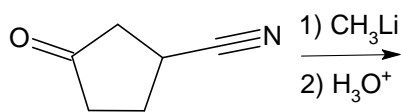
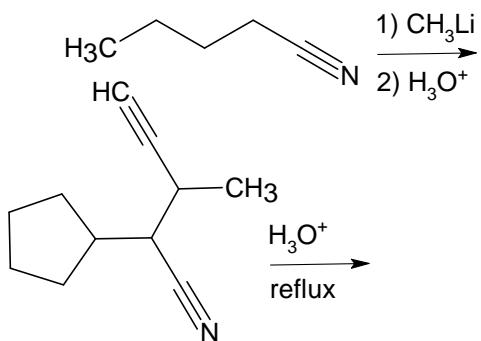
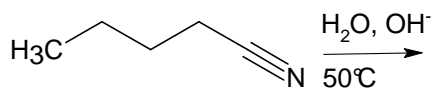
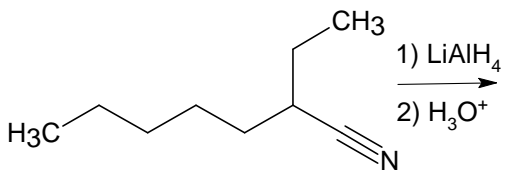
Redukce hydridem



Reakce s Grignardovým činidlem a organolithiem



ÚLOHY



POUŽITÁ LITERATURA

1. Paleta O., Panchartek J., Trška P., Večeřa M.: *Řešené úlohy z organické chemie*. SNTL, Praha 1981.
2. Pacák J.: *Úvod do studia organické chemie*. SNTL, Praha 1982.
3. Daley R. F., Daley S.J.: *Organic Chemistry*. WCB WmC. Brown Publishers. USA 1996. ISBN 0-697-35090-8.
4. Panico R., Powell W. H., Richer J. C.: *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC, doporučení 1993*. Academia Praha 2000.
5. Svoboda J. a kolektiv: *Organická chemie I.*, VŠCHT Praha 2005. 310s., ISBN 80-7080-561-7.