

● Mendelova
● univerzita
● v Brně
●

● MENDELU
● Agronomická
● fakulta
●

Úvod do chemie organických
látek, izomerie, elektronové
vlivy, reakční mechanismy

Organická sloučenina, Organická chemie

Organická sloučenina - chemicky čistá látka, jejíž molekuly obsahují vždy jeden nebo více atomů uhlíku. Mohou obsahovat i atomy dalších prvků, především vodíku, kyslíku, dusíku, síry, fosforu a jiných. Výčet známých organických sloučenin a jejich vlastností je pravidelně registrován v Beilsteinově databázi (více než 9,8 milionu organických sloučenin a 10,3 milionu chemických reakcí).

Organická chemie - chemie sloučenin uhlíku kromě oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, kyseliny uhličitě, kyanovodíku, kyseliny kyanovodíkové, kyseliny kyanaté, kyseliny thiokyanaté, kyanidů, kyanatanů, thiokyanatanů, uhličitanů a karbidů.

- vědní obor chemie, který se zabývá strukturou, vlastnostmi, přípravou a využitím organických sloučenin

Výběr významných prvků v organické chemii

Klíčové prvky: C, H, N, O

Významné prvky: halogeny, chalkogeny, fosfor, kovy

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0	
Vodík 1 H 1,00794(7)																	Helium 2 He 4,002602(2)	
	Beryllium 4 Be 9,012182(3)												Bor 5 B 10,811(7)	Uhlík 6 C 12,0107(8)	Dusík 7 N 14,00674(7)	Kyslík 8 O 15,9994(3)	Fluor 9 F 18,9984032(5)	Neon 10 Ne 20,1797(6)
Lithium 3 Li 6,941(2)													Hliník 13 Al 26,981538(2)	Křemík 14 Si 28,0855(3)	Fosfor 15 P 30,973761(2)	Síra 16 S 32,06(6)	Chlor 17 Cl 35,4527(9)	Argon 18 Ar 39,948(1)
Sodík 11 Na 22,989770(2)	Hořčík 12 Mg 24,3050(6)											Gallium 31 Ga 69,723(1)	Germanium 32 Ge 72,61(2)	Arsen 33 As 74,92160(2)	Selen 34 Se 78,96(3)	Brom 35 Br 79,904(1)	Krypton 36 Kr 83,80(1)	
Drasník 19 K 39,0983(1)	Vápník 20 Ca 40,078(4)	Skandium 21 Sc 44,955910(8)	Titan 22 Ti 47,867(1)	Vanad 23 V 50,9415(1)	Chrom 24 Cr 51,9961(6)	Mangan 25 Mn 54,938049(9)	Železo 26 Fe 55,845(2)	Kobalt 27 Co 58,933200(9)	Nikl 28 Ni 58,6934(2)	Měď 29 Cu 63,546(3)	Zinek 30 Zn 65,39(2)	Indium 49 In 114,818(3)	Cin 50 Sn 118,710(7)	Antimon 51 Sb 121,760(1)	Tellur 52 Te 127,60(3)	Jod 53 I 126,90447(3)	Xenon 54 Xe 131,29(2)	
Rubidium 37 Rb 85,4678(3)	Stroncium 38 Sr 87,62(1)	Yttrium 39 Y 88,90585(2)	Zirkonium 40 Zr 91,224(2)	Niob 41 Nb 92,90638(2)	Molybden 42 Mo 95,94(1)	Technecium 43 Tc (98,9063)	Ruthenium 44 Ru 101,07(2)	Rhodium 45 Rh 102,90550(2)	Palladium 46 Pd 106,42(1)	Sířičko 47 Ag 107,8682(2)	Kadmium 48 Cd 112,411(8)	Thallium 81 Tl 204,3833(2)	Olovo 82 Pb 207,2(1)	Bismut 83 Bi 208,98038(2)	Polonium 84 Po (208,9824)	Astat 85 At (209,9871)	Radon 86 Rn (222,0176)	
Cerium 55 Cs 132,90545(2)	Baryum 56 Ba 137,327(7)	57-70 Lanthanoidy		Hafnium 72 Hf 178,49(2)	Tantal 73 Ta 180,9479(1)	Wolfram 74 W 183,84(1)	Rhenium 75 Re 186,207(1)	Osmium 76 Os 190,23(3)	Iridium 77 Ir 192,217(3)	Platina 78 Pt 195,078(2)	Zlato 79 Au 196,96656(2)	Rtuť 80 Hg 200,59(2)						

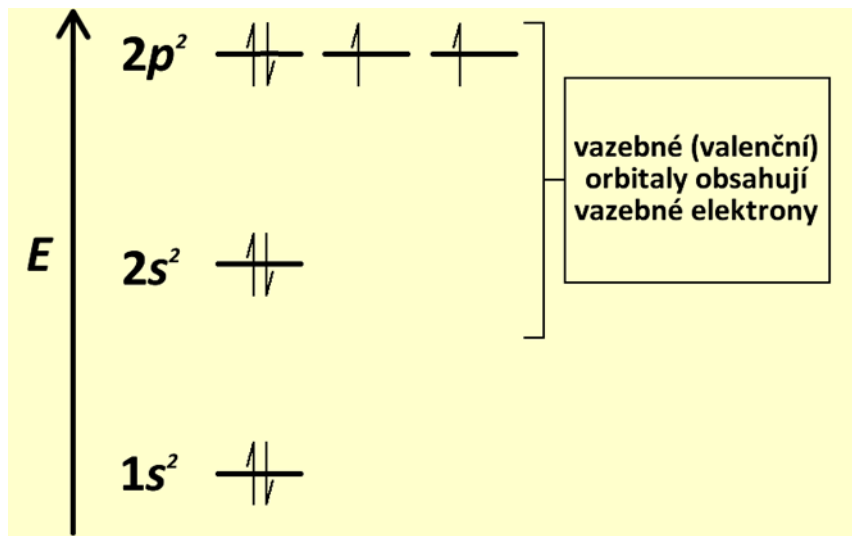
Legenda:

- nekovy
- alkalické kovy
- alkalické zemní kovy
- vzácné plyny
- halogeny
- metalloidy
- přechodné kovy
- jiné kovy
- vzácné zemní prvky

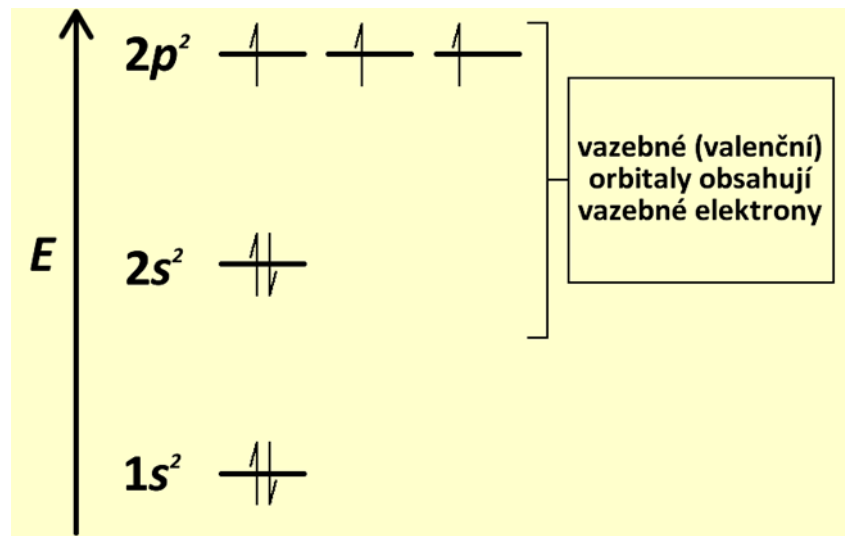
Legenda pro O:

- Kyslík** → název prvku
- 8** → protonové číslo
- O** → značka prvku
- 15,9994(3)** → relativní atomová hmotnost

Elektronová konfigurace uhlíku ${}_8\text{O}$, a ${}_7\text{N}$

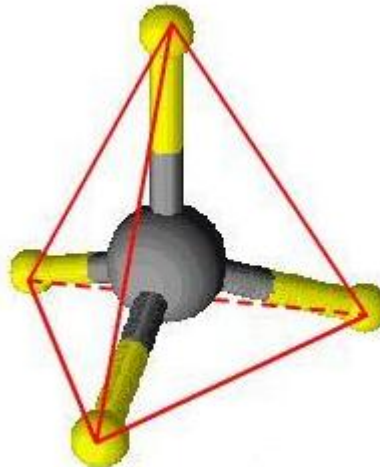
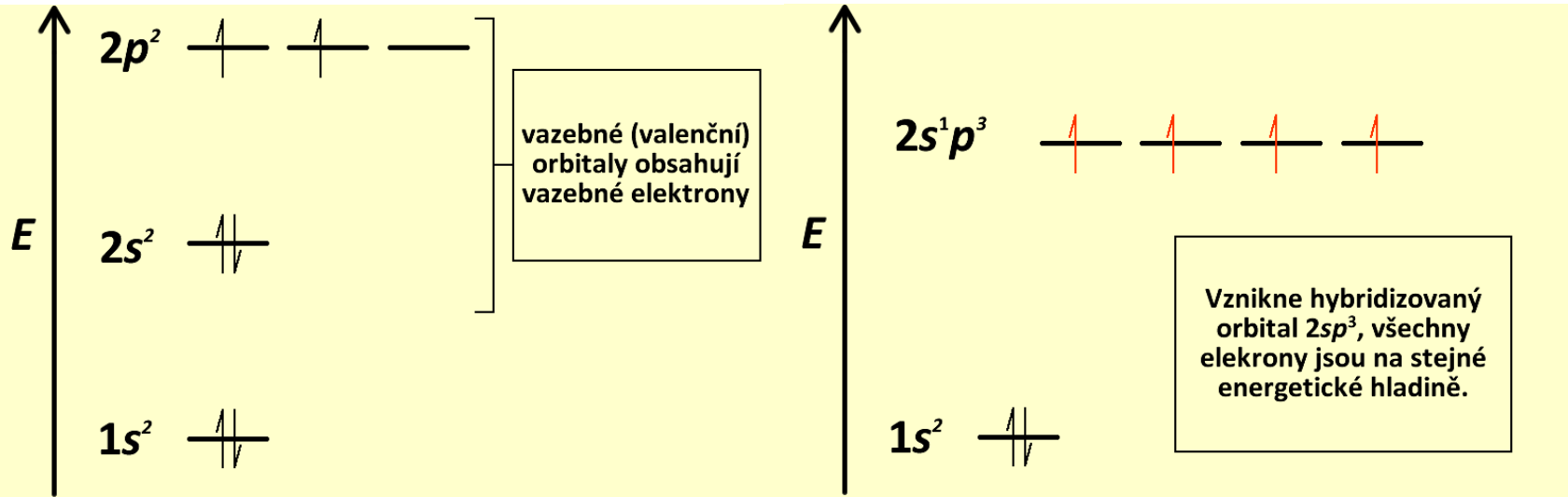


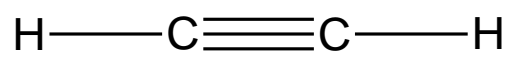
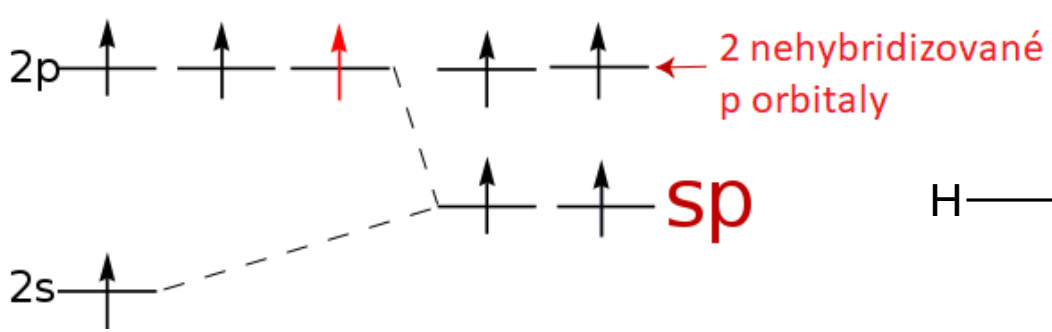
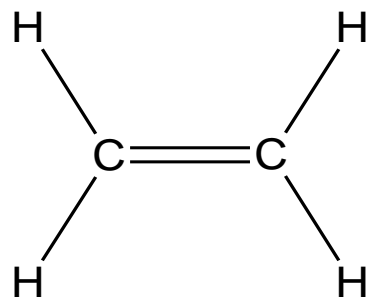
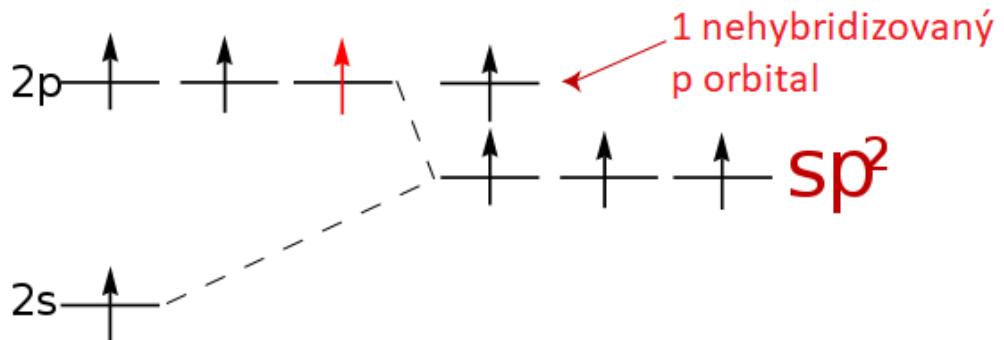
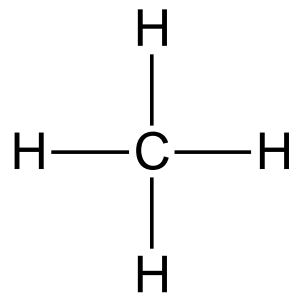
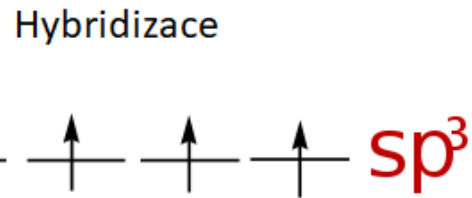
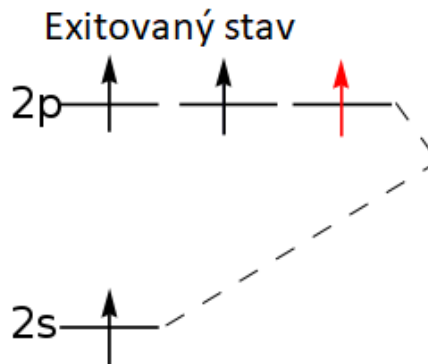
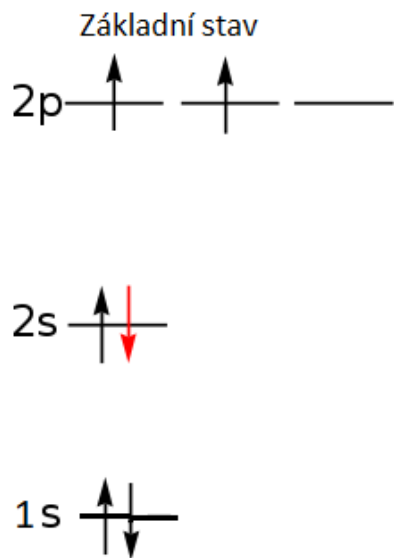
${}_8\text{O}$



${}_7\text{N}$

Elektronová konfigurace uhlíku ${}_6\text{C}$, hybridizace sp^3





Vaznost atomů

Vazností sloučeného atomu rozumíme počet vazebných elektronových párů, které jej spojují s ostatními atomy.

- Obvyklá vaznost atomu (v_a) odpovídá absolutní hodnotě záporného oxidačního čísla prvku.
- Pokud vaznost atomu není obvyklá, pak nese elektrický náboj, vzniká ion. Pokud vaznost atomu je menší než obvyklá, pak tvoří anion, je-li větší než obvyklá, pak tvoří kation.

(Neplatí pro uhlík: trojvazný **karboniový ion** (+), trojvazný s nevazebným párem **karbanion** (-))

Prvek	VE	Trojvazný	Čtyřvazný
Uhlík	4	>C^{\oplus} >C^{\ominus}	—C— >C= $\text{—C}\equiv$

VE: počet valenčních elektronů

Vaznost vybraných prvků

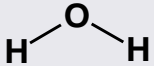
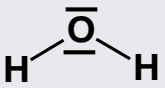
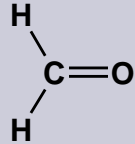
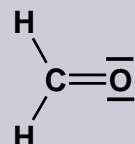
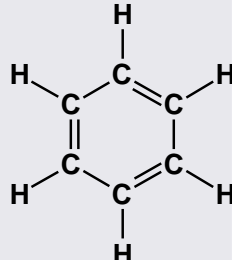
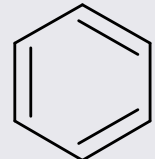
Prvek	VE	Nul-	Jedno-	Dvoj-	Troj-	Čtyř-
Vodík	1	$\oplus \text{H}$	$\text{H}-$			
Kyslík	6	$\ominus \ominus \text{O}$	$\ominus \text{O}-$	$\begin{array}{c} \ominus \text{O}- \\ \text{O}=\end{array}$	$\oplus \text{O}-$	
Síra	6	$\ominus \ominus \text{S}$	$\ominus \text{S}-$	$\begin{array}{c} \text{S}- \\ \text{S}=\end{array}$	$\oplus \text{S}-$	
Dusík	5			$\ominus \text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{N}=\quad \text{N}\equiv \\ \diagdown \text{N} \diagup \\ \end{array}$	$\oplus \text{N}-$
Hal (X)	7	$\ominus \text{X}$	$\text{X}-$			

VE: počet valenčních elektronů

Délka (pm), energie vazby (kJ/mol)

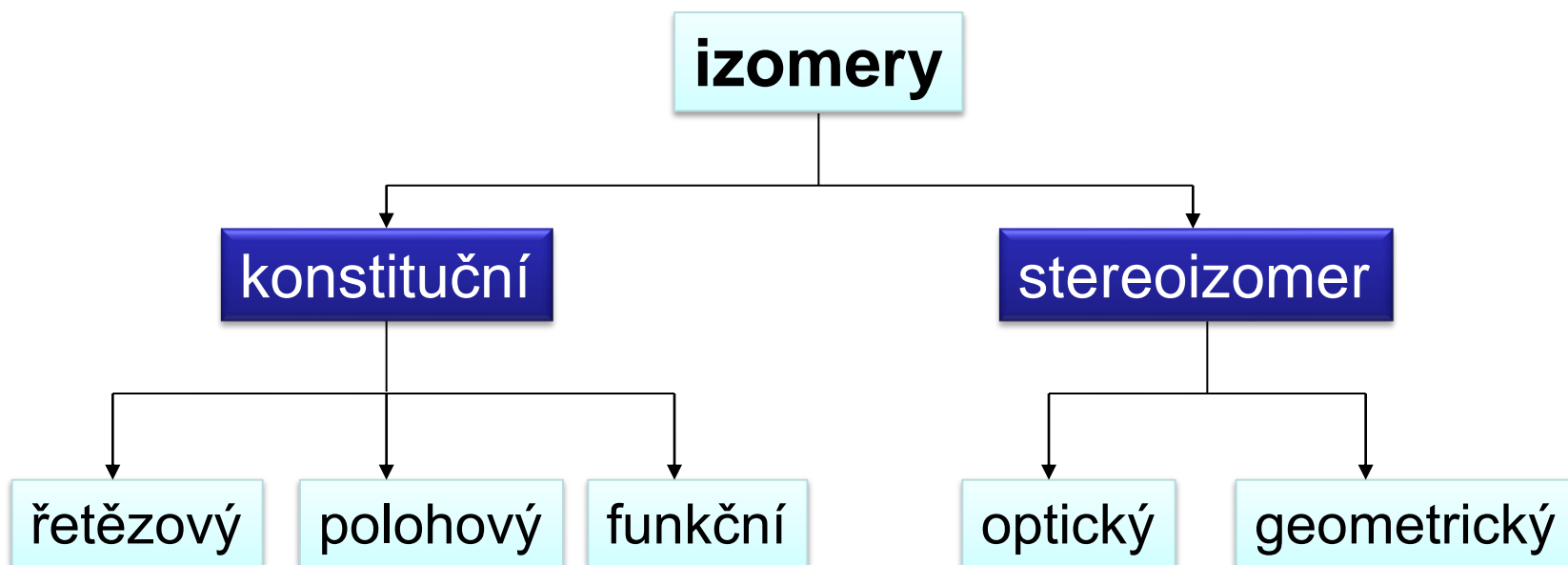
Vazba	Délka	Energie	Vazba	Délka	Energie
C—C	154	345	C—N	147	305
C=C	133	610	C=N	136	615
C≡C	120	835	C≡N	135	890
C—H	109,6	413	O—H	97	462
C—O	143	358	N—H	101	390
C=O	134	736	S—H	134	347

Nejčastěji používané typy vzorců v organické chemii

molekulový (sumární)	strukturní	elektronový	schematický
H_2	H-H		
H_2O	H-O-H 		
CH_2O			
C_6H_6			

Izomerie

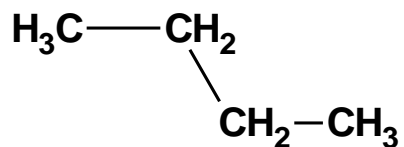
Def: Isomerní jsou molekuly dvou různých látek se stejným sumárním vzorcem (stejnou molární hmotností), ale různou strukturou. Jejich vlastnosti se mohou výrazně lišit.



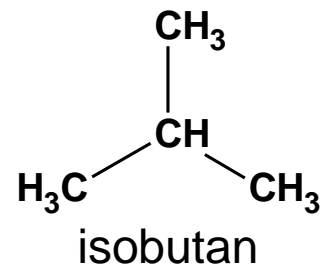
Izomerie

konstituční

řetězová

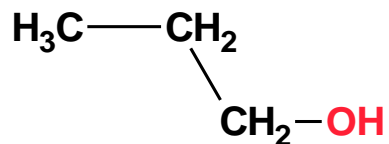


butan

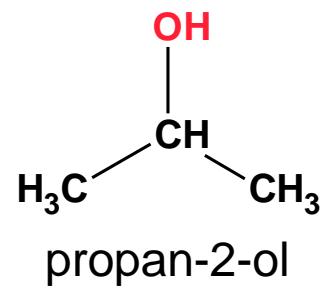


isobutan

polohová

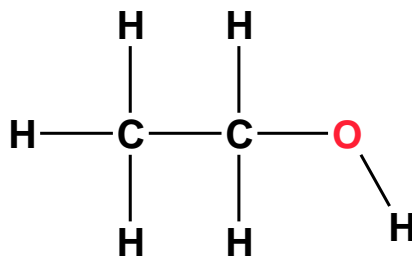


propan-1-ol

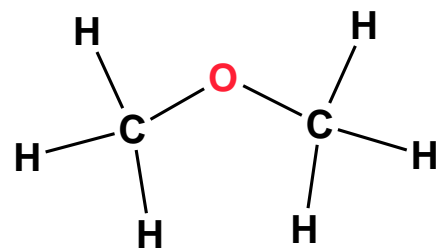


propan-2-ol

funkční



ethanol

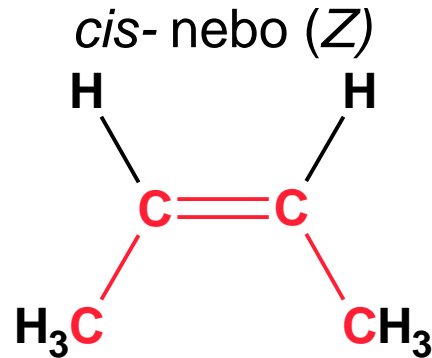


dimethylether

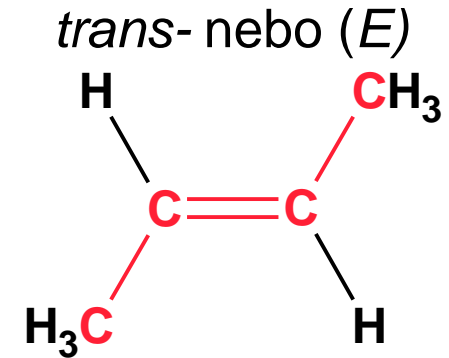
Izomerie

stereoizomerie

geometrická

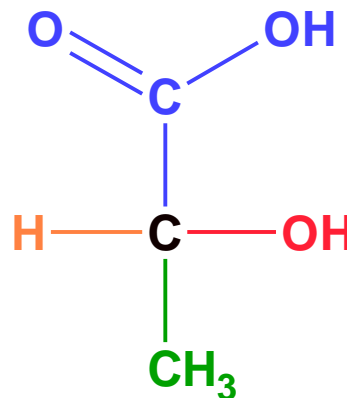


cis-but-2-en

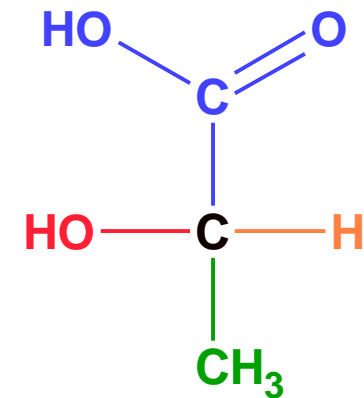


trans-but-2-en

čtyři různé substituenty na atomu uhlíku



D – mléčná kyselina



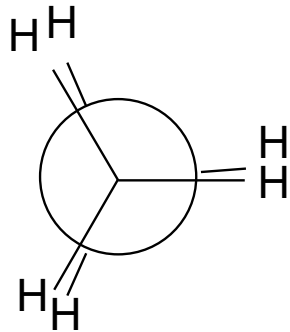
L – mléčná kyselina

optická

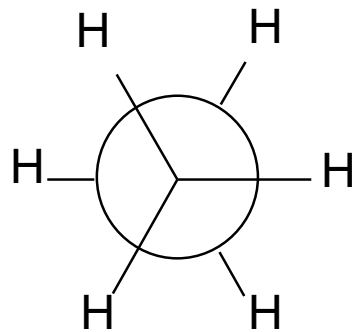
Konformace

souvisí s uspořádáním molekul jedné a téže látky. Rozdíl vlastností konformerů je méně výrazný. Změna konformace vyžaduje jen malou energii.

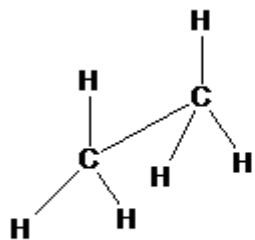
Řetězců



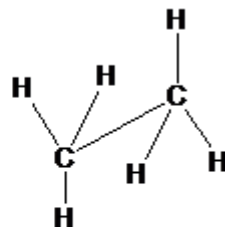
zákrytová



nezákrytová

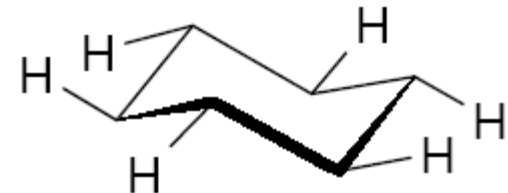


zákrytová konformace

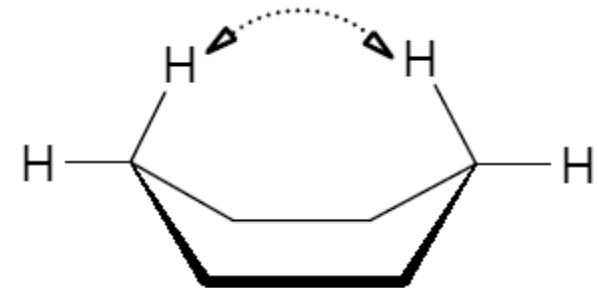


nezákrytová konformace

Kruhů

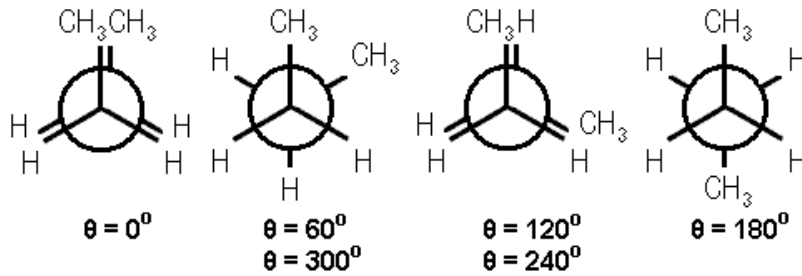


židličková (energeticky výhodnější)

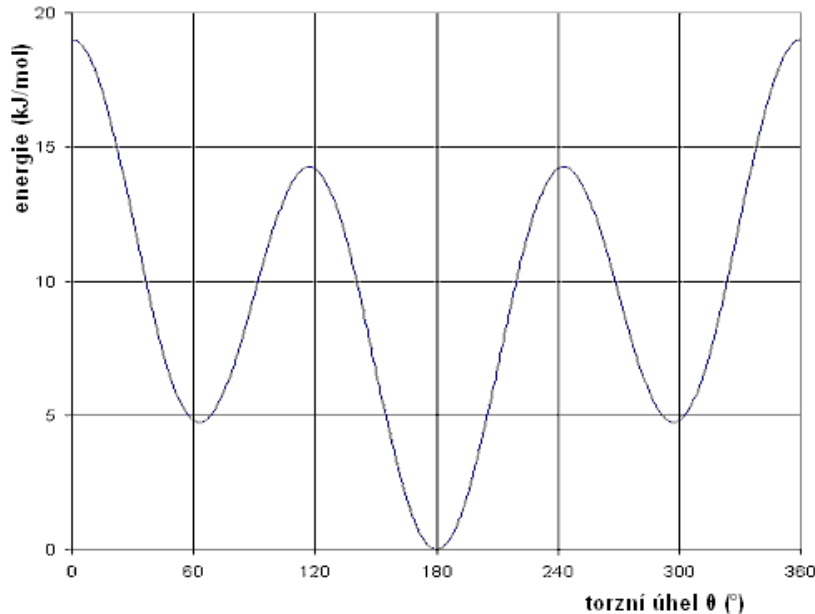


vaničková (energeticky méně výhodná)

Konformace



Konformace butanu v Newmanově projekci



Závislost energie při rotaci kolem středové vazby C-C v butanu

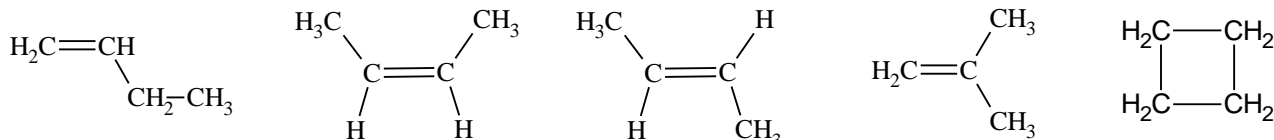
Možné mezní konformace butanu a závislost jejich energie na torzním úhlu θ .

Maximum energie je pro **synperiplanární** (plně zákrytovou) konformaci ($\theta = 0^\circ$), minimum pro **antiperiplanární** konformaci ($\theta = 180^\circ$). Ostatní možné konformace (synklinální: $\theta = 60^\circ$, resp. 300° a antiklinální $\theta = 120^\circ$, resp. 240°) mají energii v těchto mezích.

Izomerie - procvičení

Uveďte všechny možné izomery mající sumární vzorec:

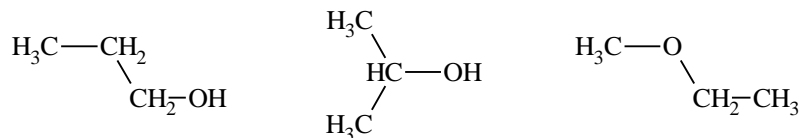
A) C_4H_8



cis-izomer

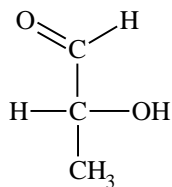
trans-izomer

B) C_3H_8O

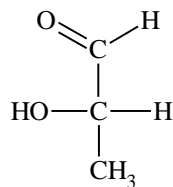


Uveďte optické izomery :

A) glyceraldehyd



D-glyceraldehyd

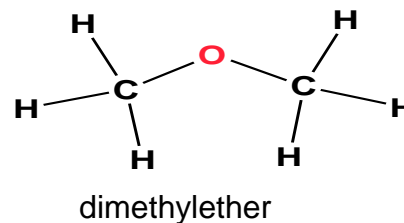
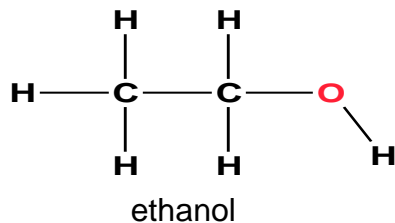


L-glyceraldehyd

Izomerie - procvičení

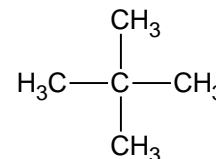
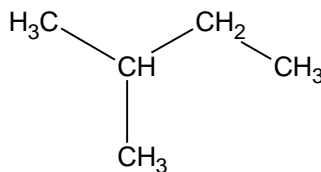
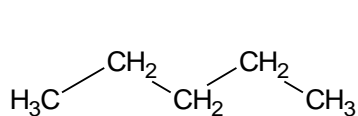
Uvedte 2 konstituční funkční izomery mající sumární vzorec:

A) C_2H_6O



Uvedte všechny možné řetězové izomery mající sumární vzorec:

A) C_5H_{12}



Elektronegativita

V·T·E																		
Periodic table of electronegativity using the Pauling scale																		
→ Atomic radius decreases → Ionization energy increases → Electronegativity increases →																		
Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 1.87	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
* Lanthanoids	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27			
** Actinoids	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3			

Elektronové vlivy

Indukční efekt (I)

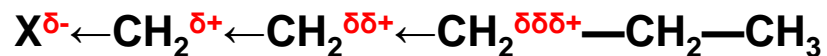
- ❖ Indukční efekt je změna elektronové hustoty působením substituentu s rozdílnou elektronegativitou.
- ❖ Vyskytuje se a šíří se po σ vazbách.
- ❖ Pro vazbu C - H je definován $I = 0$.
- ❖ Atomy a jejich skupiny, které přitahují elektrony silněji, než atom vodíku (jsou elektronegativnější než vazebný partner) působí **záporný** indukční efekt (-I).
- ❖ Atomy a jejich skupiny, které poskytují elektrony (jsou elektropozitivnější než vazebný partner) působí **kladný** indukční efekt (+I).
- ❖ Efekt se přenáší po 2 - 3 σ - vazbách.

Význam - příklady:

- vznik reakčních center pro atak činidel
- zvyšuje (-I) nebo snižuje (+I) sílu karboxylových kyselin

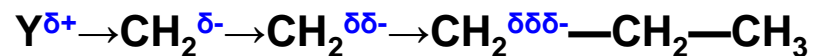
Elektronové vlivy

Záporný indukční efekt (-I)



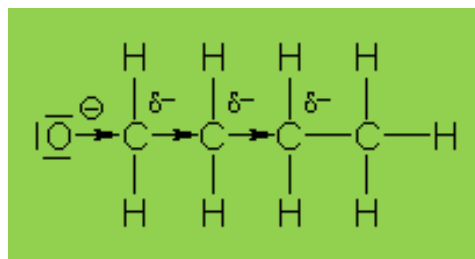
- F > -Cl > -Br > -I
- F > -OR > -NR₂ > -CR₃
- C≡CH > -CH=CH₂
- OH > NH₂

Kladný indukční efekt (+I)



- O⁻ > -S⁻
- C(CH₃)₃ > -CH(CH₂)₂ > -CH₂-CH₃ > -CH₃
- lonty kovů: Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺

Pozor:



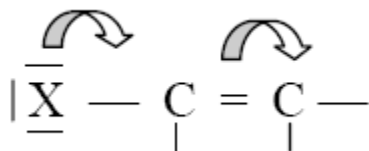
Elektronové vlivy

Mezomerní efekt

- ❖ Mezomerní efekt (též konjugační) je posun π - **elektronové hustoty**, příp. i volných elektronových párů působením substituentu či funkčních skupin.
- ❖ **Podmínkou vzniku je přítomnost konjugovaného systému násobných vazeb nebo násobné vazby a volného elektronového páru.**
- ❖ **Kladný** mezomerní efekt (**+M**) způsobují substituenty, které poskytují nevazebné elektrony.
- ❖ **Záporný** mezomerní (**-M**) efekt způsobují substituenty přitahující nevazebné elektrony.
- ❖ Mezomerním efektem se "zpevní" vazba, protože dojde k delokalizaci elektronů a tím se sníží reaktivita molekuly. Molekula pak nemá jen jednu možnou strukturu, ale celý soubor rezonančních struktur, které se liší polohou π elektronů ve vzorcích.

Elektronové vlivy

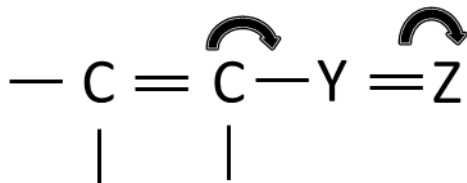
Kladný mezomerní efekt (+M)



-F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR

Obecně atomy vázané jednoduchou vazbou a nesoucí alespoň jeden volný elektronový pár.

Záporný mezomerní efekt (-M)

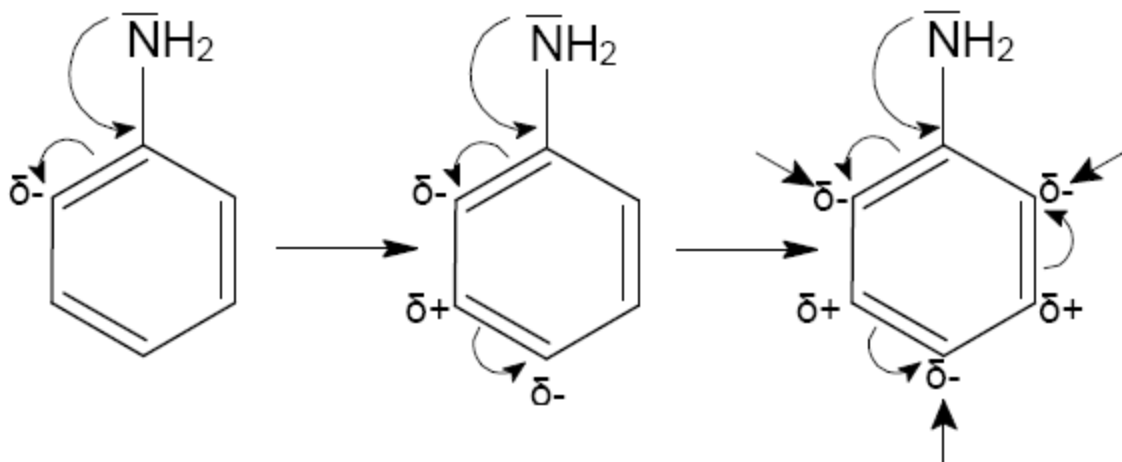


-CH=O, -RC=O, -C(OH)=O, -C(OR)=O, -C(NH₂)=O, -NO₂, -SO₃H, -C≡N

Atomy Z obecně vázané násobnou vazbou a nesoucí alespoň jeden volný elektronový pár, současně mají větší elektronegativitu než Y

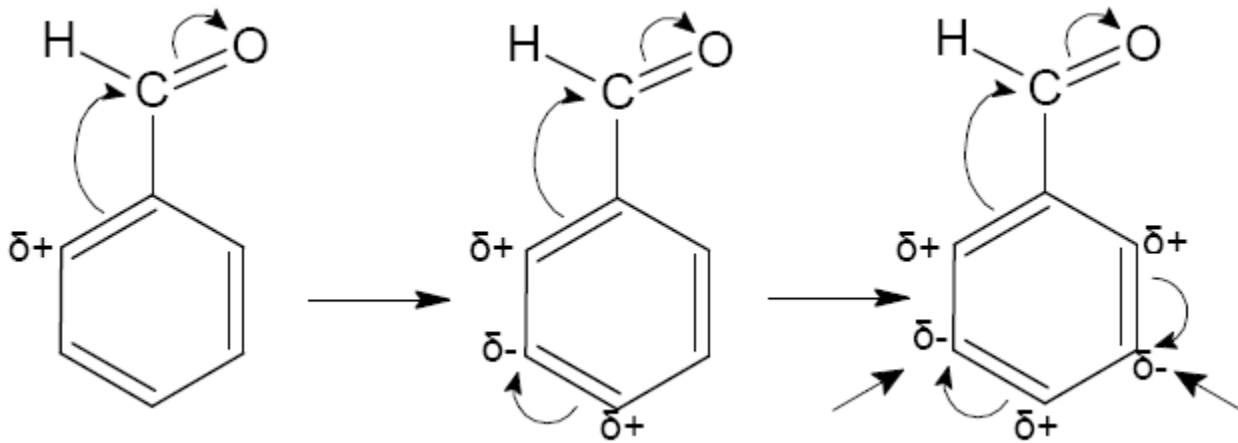
Elektronové vlivy

Kladný mezomerní efekt (+M)



Elektronové vlivy

Záporný mezomerní efekt (-M)



Způsob štěpení vazeb

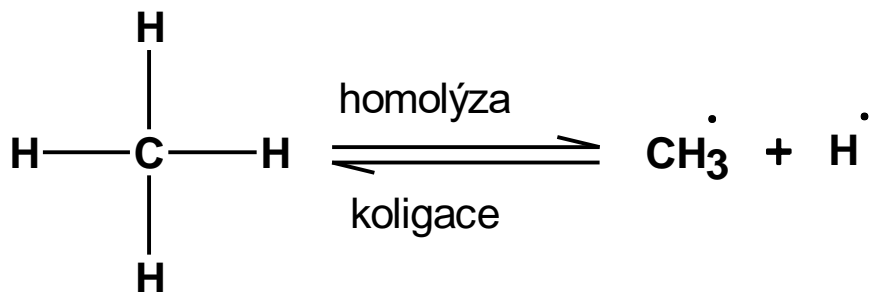
Průběh reakce souvisí se způsobem štěpení starých, resp. tvorby nových vazeb. Rozlišujeme:

- **homolytická reakce:** každý vazebný partner si ponechá jeden elektron vazby

obecně:



např.:



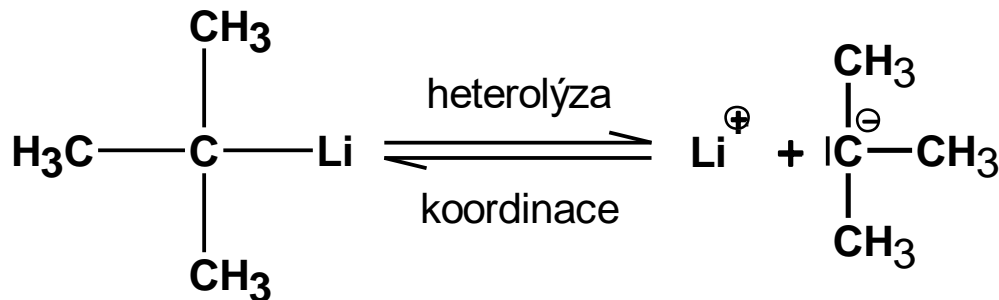
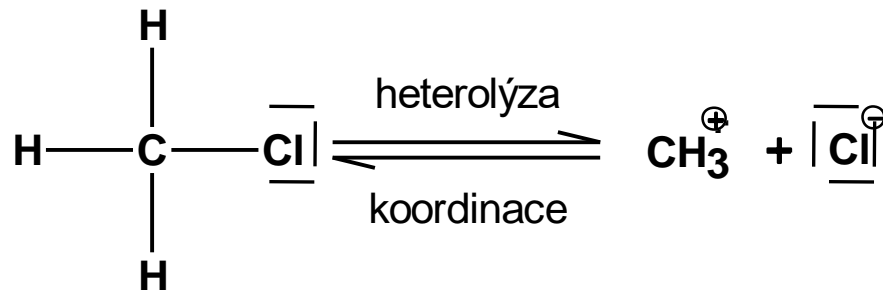
Způsob štěpení vazeb

- heterolytická reakce:** jeden z vazebných partnerů si ponechá oba elektrony vazby, druhý žádný.

obecně:



např.:



Reagenty (činidla)

Nukleofily

částice nesoucí nevazebné elektronové páry nebo obsahující π elektrony, anionty, ale i Lewisovy base nebo polární molekuly s nerovnoměrně rozloženou elektronovou hustotou

molekulové: H_2O , NH_3

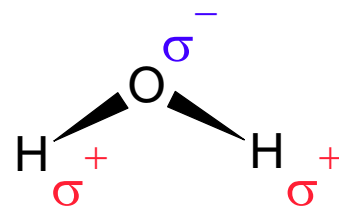
iontové: OH^- , NH_2^- , Cl^- , I^- , CN^-

Elektrofilily

nesou celý nebo částečný kladný náboj, ale také Lewisovy kyseliny nebo polární molekuly s nerovnoměrně rozloženou elektronovou hustotou

molekulové: HCl , H_2SO_4 , AlCl_3

iontové: H_3O^+ , NH_4^+ , NO_2^+ , Br^+ , CH_3^+

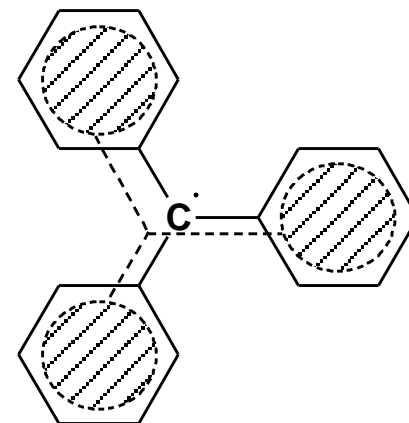
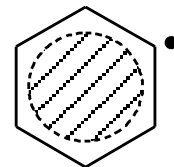


Radikály

částice nesoucí nepárový elektron – radikál

$\text{H}\bullet$, $\text{X}\bullet$ (X je halogen), $\text{O}\bullet$

$\text{OH}\bullet$, $\text{CH}_3\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_5\bullet$



Typy organických reakcí

Dle změny substrátu rozlišujeme:

- **substituci** neboli náhradu (značíme S)
- **adici** neboli připojení (A)
- **eliminaci** neboli odštěpení (E)
- **reversi** neboli **přesmyk** (R)

Poznámka: Adice je opakem eliminace

Vlastní průběh (mechanismus) reakce je dán kombinací obou pohledů, tj. změn substrátu a reagujícího činidla. Probíhá tedy např. substituce elektrofilní (S_E), substituce nukleofilní (S_N), adice nukleofilní (A_N), ap.

Substituce

- atom nebo skupina atomů na uhlíkatém řetězci se **zaměňuje** za jiný atom/skupinu, počet částic se nemění
- typická pro nasycené uhlovodíky a areny

Typ reakce	Příklad reaktantu	Konkrétní reakce
radikálová	alkany	<i>halogenace</i> <i>oxidace</i>
elektrofilní	areny	<i>nitrace</i> <i>sulfonace</i> <i>halogenace</i>
nukleofilní	halogenderiváty hydroxysloučeniny	<i>halogenace</i>

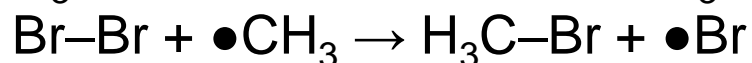
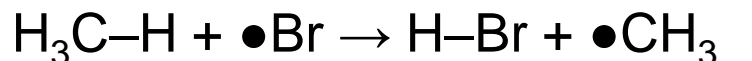
Substituce radikálová (S_R)

Iniciace

($h\nu$ – fotoiniciace; t - termická)



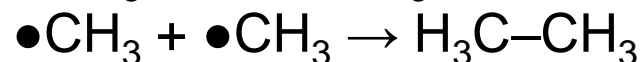
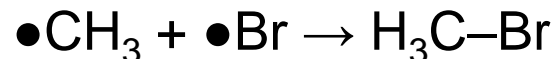
Propagace:



(tvorba produktu)

Tyto reakce se opakují stále dokola.

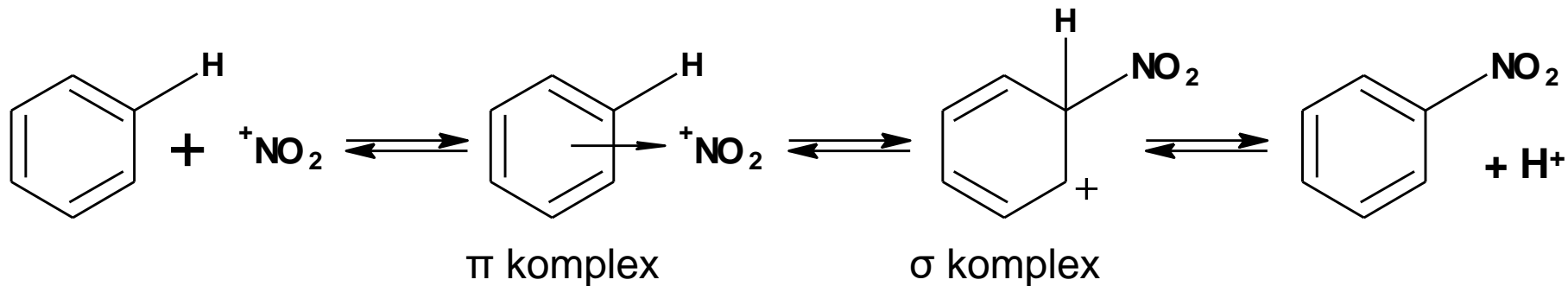
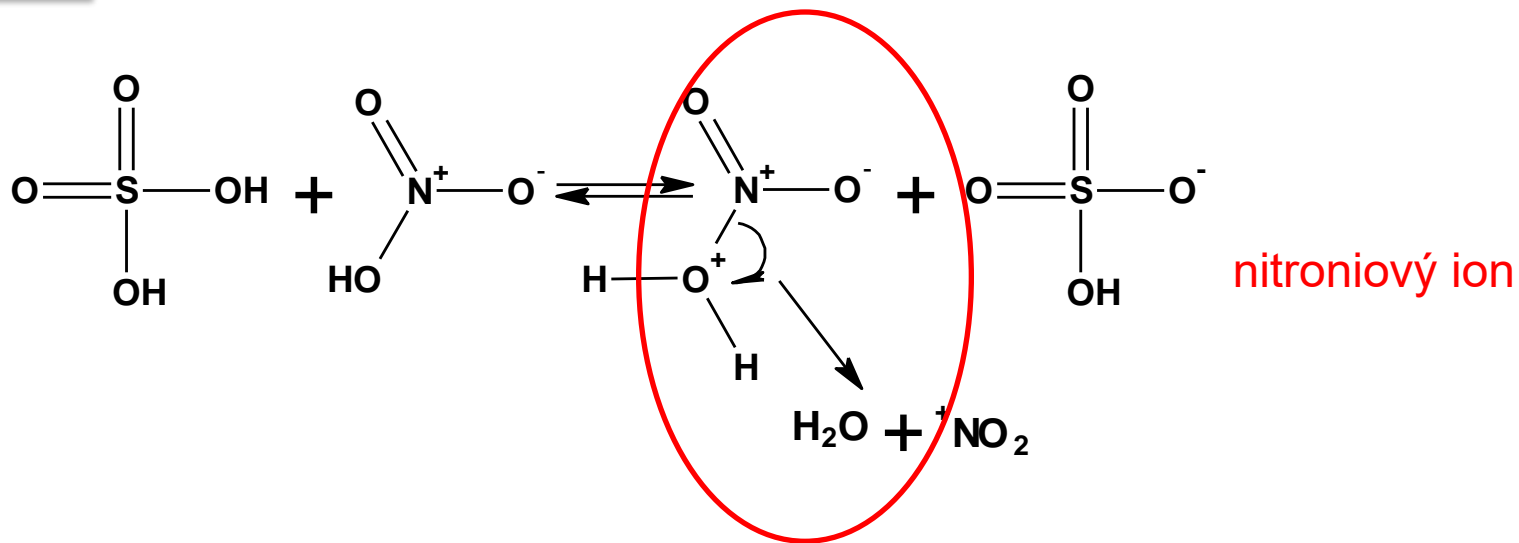
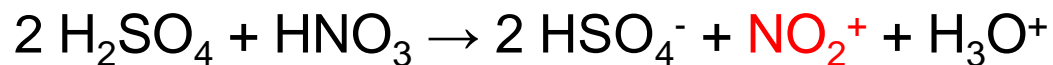
Terminace:



(ukončení reakce)

Substituce elektrofilní (S_E)

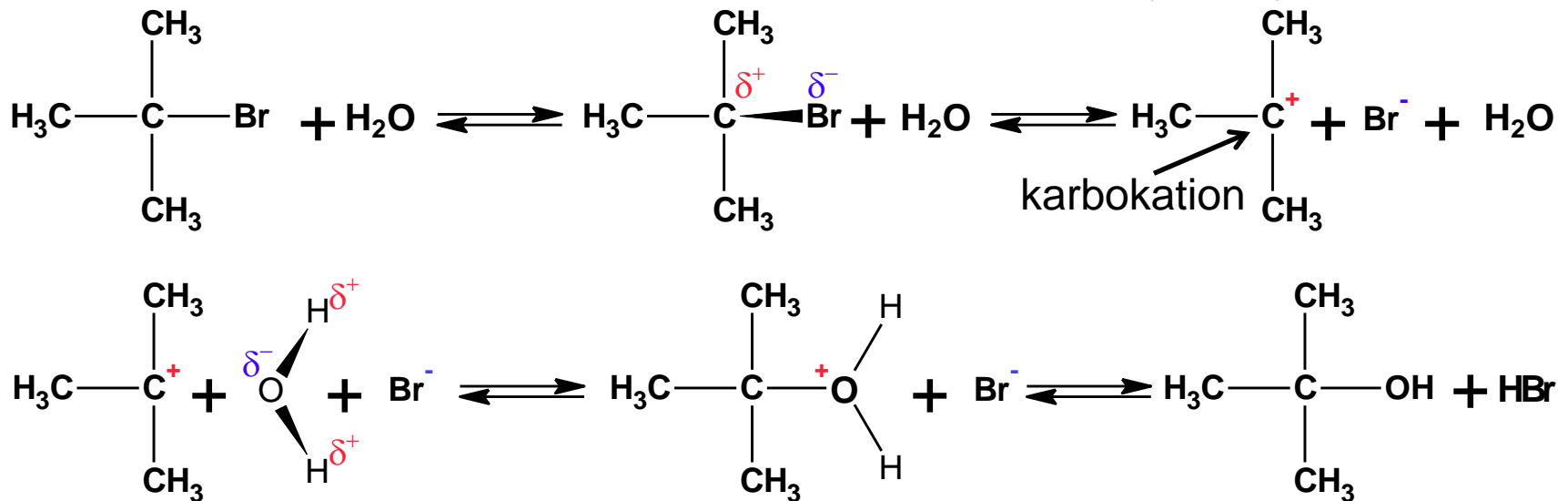
Nitrace



Substituce nukleofilní (S_{Nu})

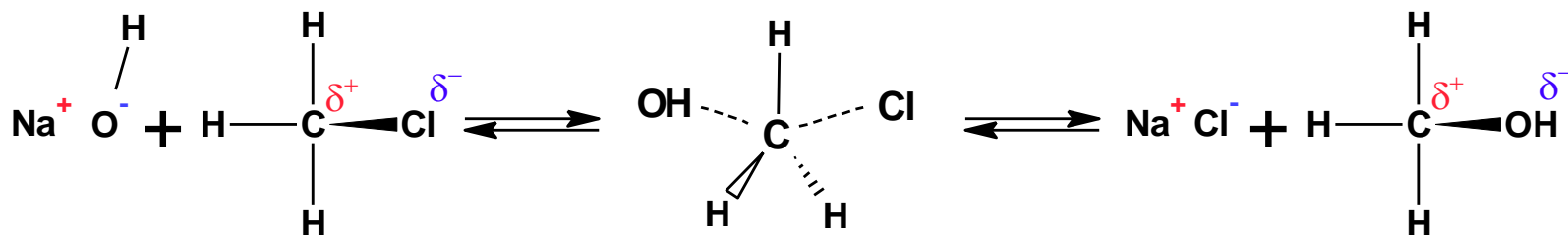
Monomolekulární S_N1

Vzniká karbokation, je to nejpomalejší krok reakce. Rychlost reakce je úměrná c karbokationtu, produktem je směs isomerů. Tam kde je odstupující skupina vázána na větveném uhlíku, protože vzniká stabilní (terciální) karbokation.



Bimolekulární S_N2

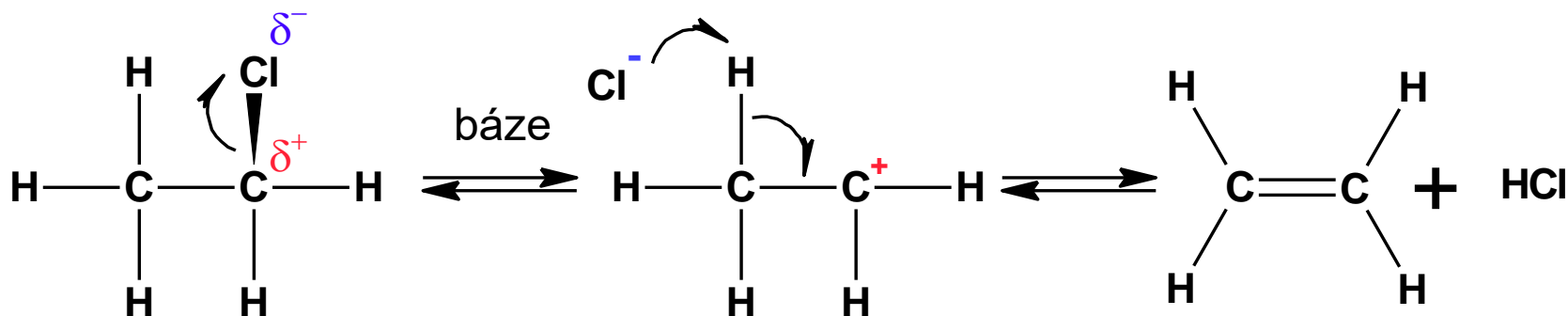
Rychlost reakce závisí na koncentraci obou reagujících složek, dochází ke změně konfigurace na asymetrickém uhlíku



Eliminace

- Vzniká **dvojná vazba** a z molekuly se odštěpuje nízkomolekulární částice (H_2 , H_2O , NH_3 , HX , X_2 etc.)

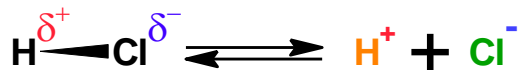
Typ reakce	Příklad reaktantu	Konkrétní reakce
Eliminace	uhlovodíky a jejich deriváty	<i>dehydrogenace</i> <i>dehydratace</i> <i>dehalogenace</i>



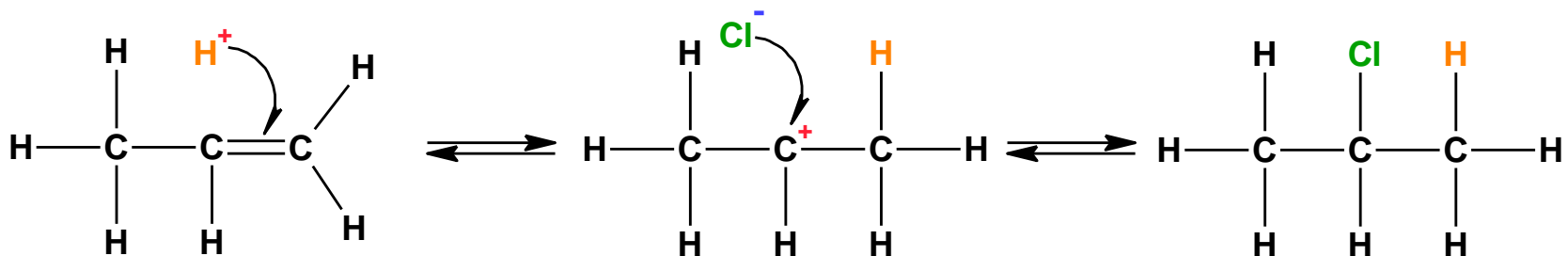
Adice

- z nenasycené vazby se tvoří nasycená
- počet částic se při reakci snižuje
- Markovnikovo pravidlo

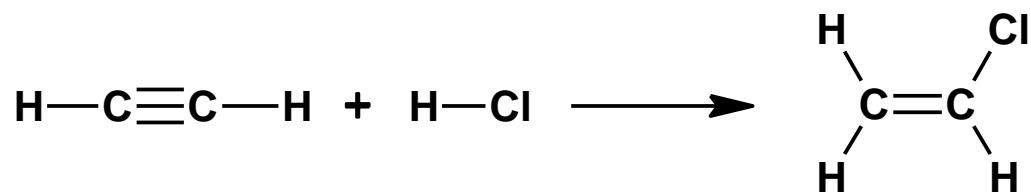
Typ reakce	Příklad reaktantu	Konkrétní reakce
radikálová	areny	<i>hydrogenace</i>
elektrofilní	alkeny, alkyny	<i>halogenace</i>
nukleofilní	oxosloučeniny	<i>vznik poloacetalů</i>



A_E



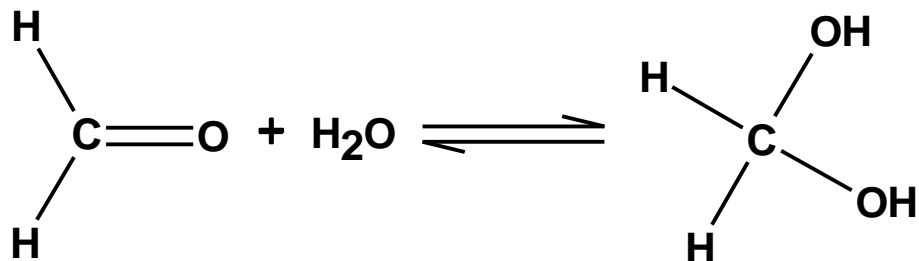
Adice



vinylchlorid

A_E

A_E na nenasyceném uhlíku

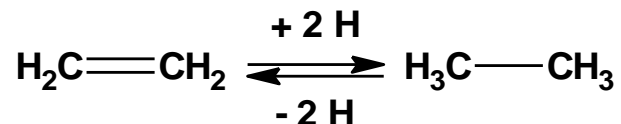


A_N

A_N na karbonylové skupině
produkt existuje jen ve vodném roztoku
(nelze jej izolovat)

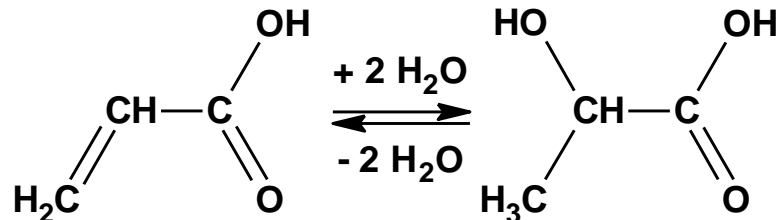
ADICE \rightleftharpoons ELIMINACE

Hydrogenace



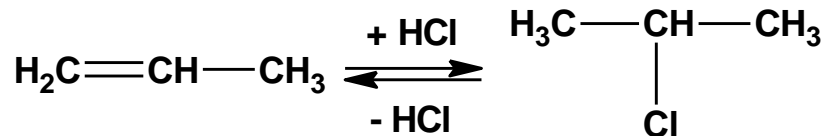
Dehydrogenace

Hydratace



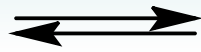
Dehydratace

Halogenace



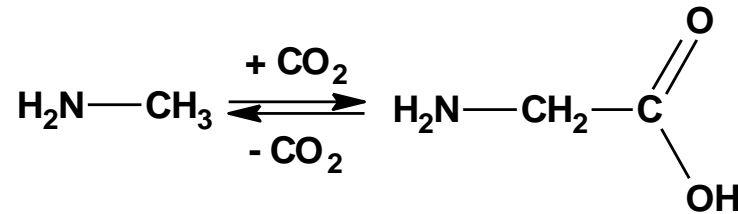
Dehalogenace

ADICE



ELIMINACE

Karboxylace

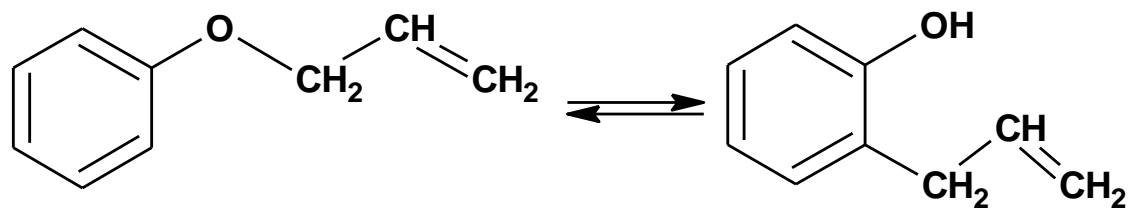


De**K**arboxylace

Molekulové přesmyky

Při těchto reakcích dochází k přesunu atomů nebo skupin atomů z jednoho místa v molekule na jiné.

Claisenův přesmyk



Keto–enol tautomerie

