



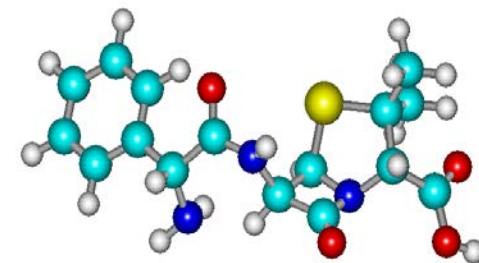
Financováno  
Evropskou unií  
NextGenerationEU



Národní  
plán  
obnovy

MŠMT  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

# *Chemie organických látek*



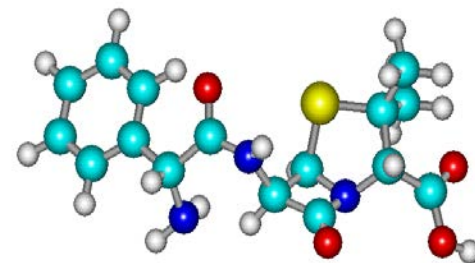
*doc. Ing. Pavel Bobál', CSc.*

MUNI  
PHARM

Ústav  
chemických  
léčiv

# Chemie organických látek

## 3. Přehled organických reakcí



*doc. Ing. Pavel Bobál', CSc.*

**MUNI**  
**PHARM**

Ústav  
chemických  
léciv

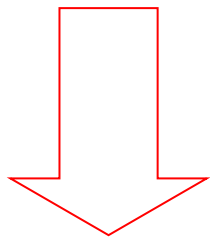
# Typy reakcí organických sloučenin

- 19 milionů organických sloučenin
- desítky funkčních skupin
- nekonečný počet reakcí

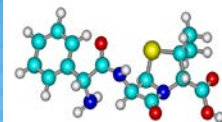
- nepřehledné

- organická chemie – několik širokých témat (celků)

- zjednodušení



- organická chemie – logická disciplína

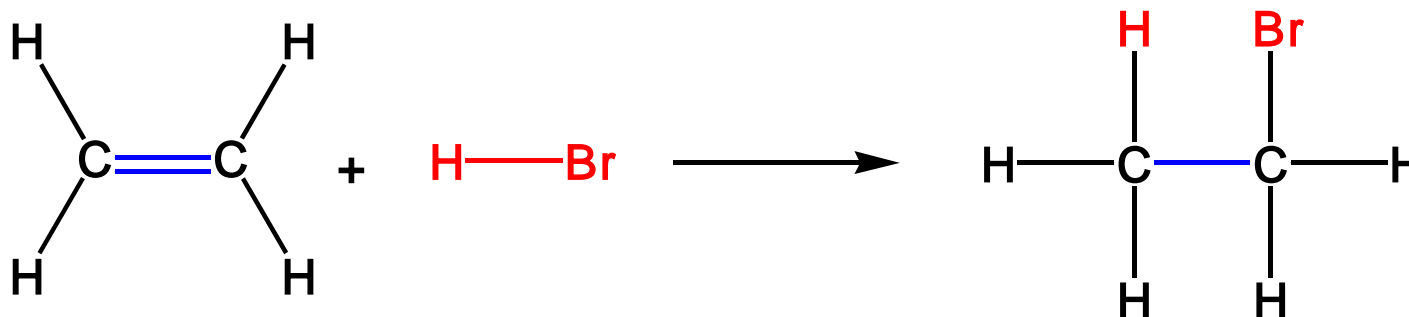


# Typy reakcí organických sloučenin

Typy reakcí organických sloučenin

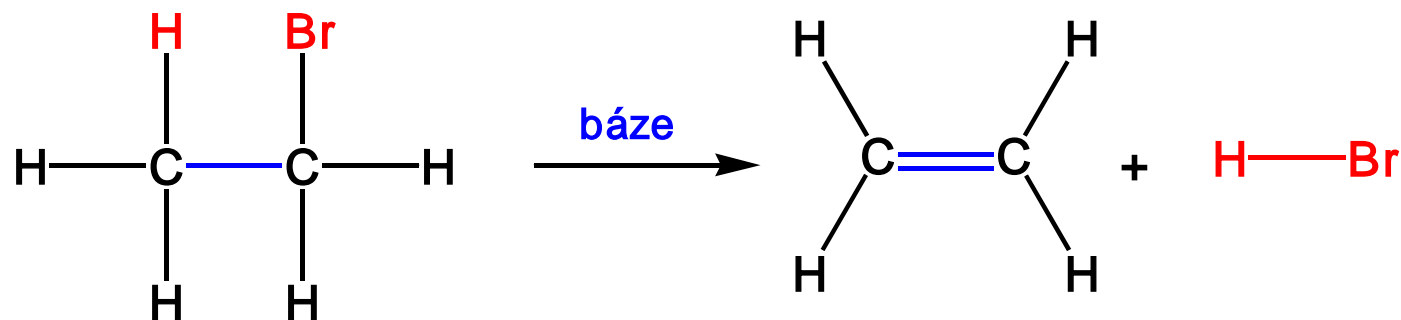
- **adice**
- **eliminace**
- **substituce**
- **přesmyky**

**Adiční reakce** – dva reaktanty – jeden nový produkt



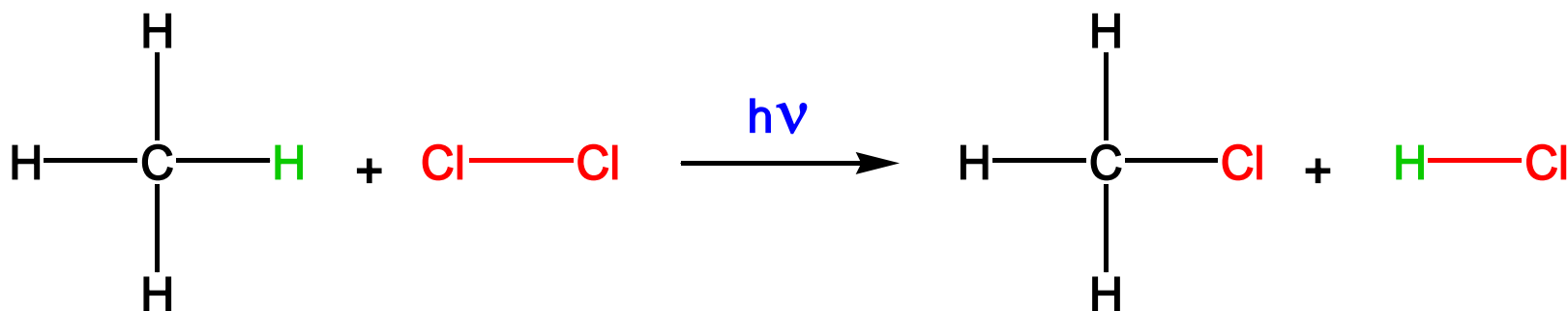
# Typy reakcí organických sloučenin

**Eliminační reakce** – jeden reaktant – dva nové produkty



**Substituční reakce** – dva reaktanty – dva produkty

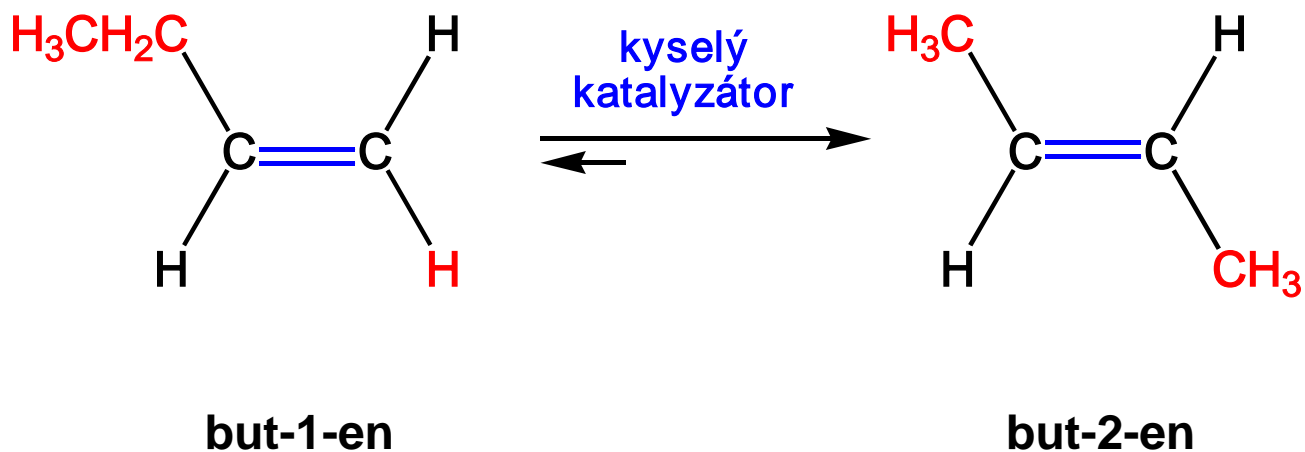
- vymění si své části



# Typy reakcí organických sloučenin

**Přesmyky** – přeskupení vazeb a atomů – vznik izomerního produktu

- konstituční isomer

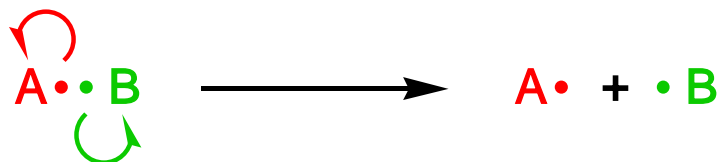


# Mechanismy organických reakcí

- průběh chemických reakcí
- reakční mechanismus – celkový popis průběhu určité reakce
- popisuje: štěpení vazeb, jejich pořadí, tvorbu vazeb, jejich pořadí, relativní rychlosti jednotlivých reakcí, zastoupení produktů

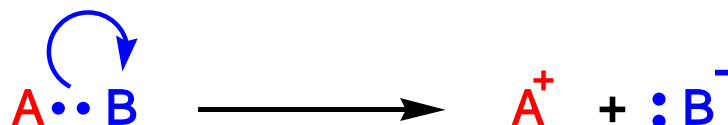
## symetrické štěpení - homolytické štěpení (radikálové reakce)

- posun **jednoho** elektronu (znázornění šipkami  $\curvearrowright$ )



## nesymetrické štěpení - heterolytické štěpení (iontové reakce)

- posun **dvou** elektronu (znázornění šipkami  $\curvearrowleft$ )



# Mechanismy organických reakcí

- elektronově symetrická tvorba vazby - (koligace)
- každý reaktant poskytuje **jeden** elektron (znázornění šipkami ↘ ↙)



**Radikálové reakce** – radikál (volný radikál) – neutrální chemická částice, která obsahuje lichý počet valenčních elektronů – jeden nepárový elektron

- elektronově nesymetrická tvorba vazby - (koordinace)
- jeden reaktant poskytuje **dva** elektrony (znázornění šipkami ↘ ↙)



**Iontové reakce** – částice sudý počet valenčních elektronů (elektronové páry)

## Pericyklické reakce

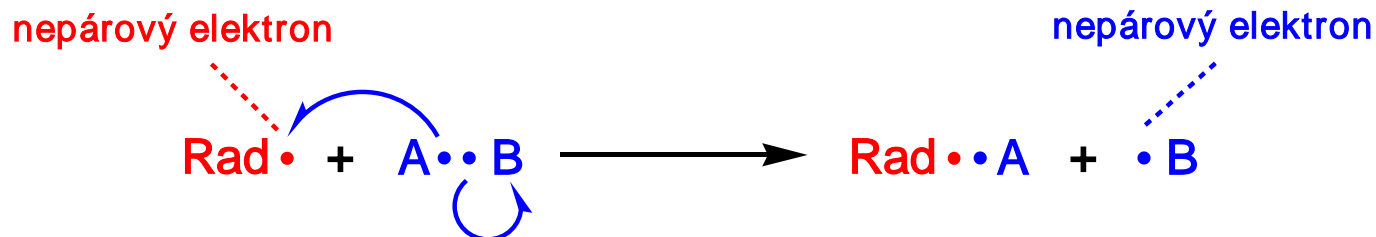




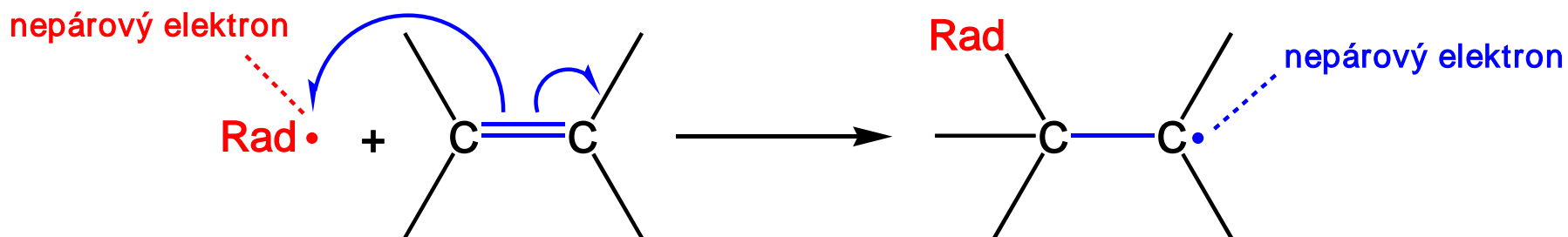
# Radikálové reakce

- nejsou tak běžné jako iontové
- radikál – velmi reaktivní částice – nemá oktet (obvykle 7 elektronů)

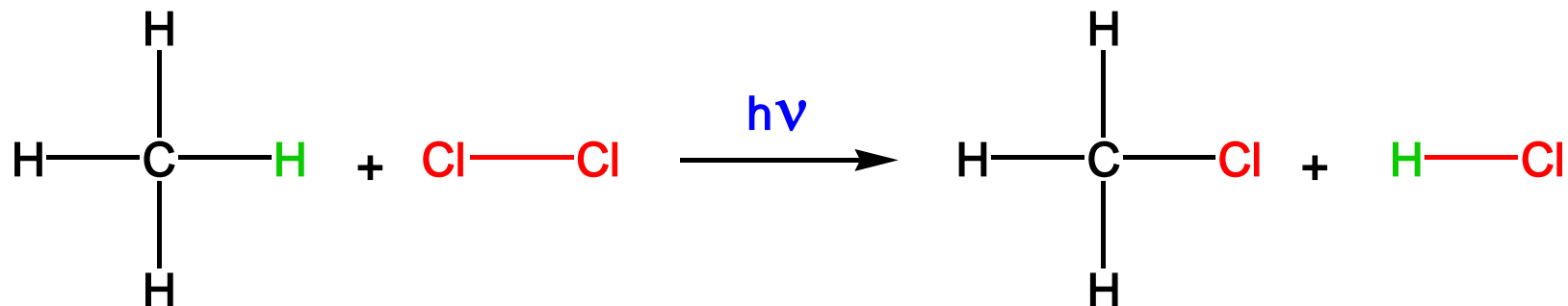
## - Radikálová substituční reakce



## - Radikálová adiční reakce

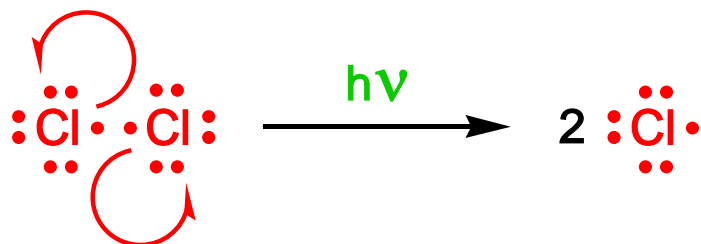


# Radikálové reakce – chlorace methanu



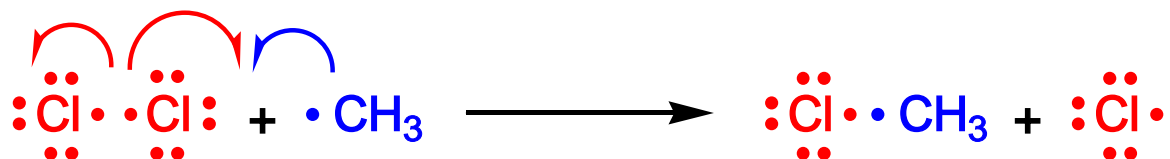
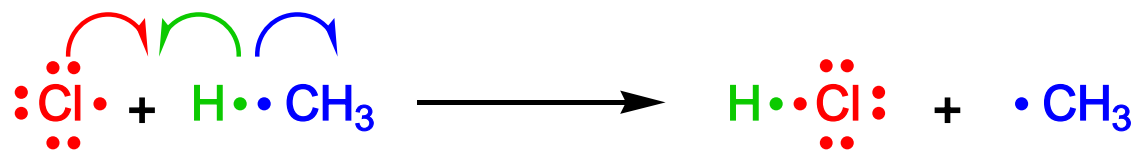
- iniciace
- propagace
- terminace

## Iniciace



# Radikálové reakce

## Propagace – řetězová reakce



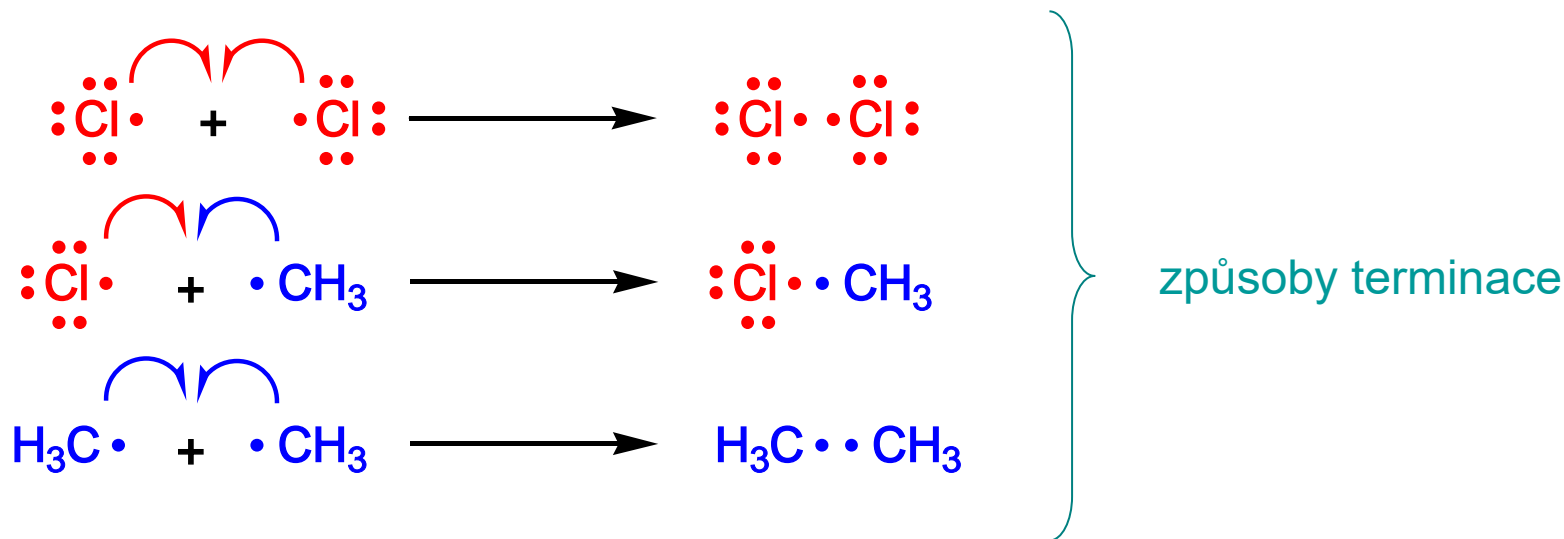
- opakování kroků až do spotřebování substrátu



# Radikálové reakce

## Terminace

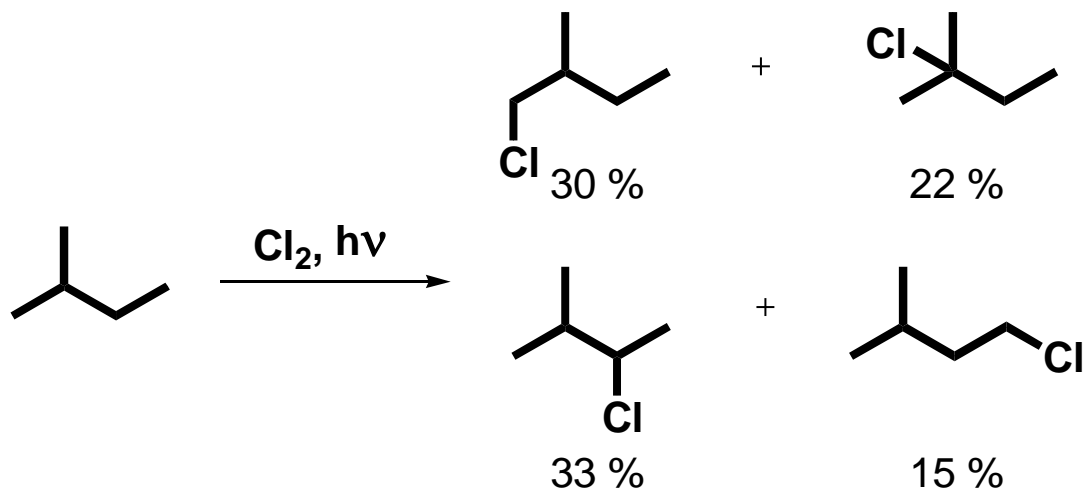
- náhodná srážka dvou radikálů – cyklus se přeruší – řetězová reakce ukončena
- pravděpodobnost malá – do spotřebování substrátu



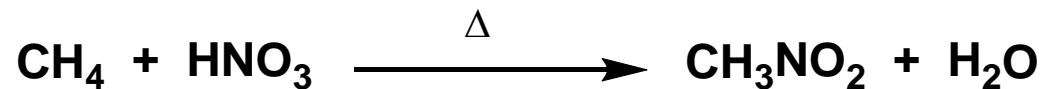
Všechny vazby se štěpí nebo se tvoří reakcemi částic s lichým počtem elektronů



# Radikálové reakce – chlorace isopentanu

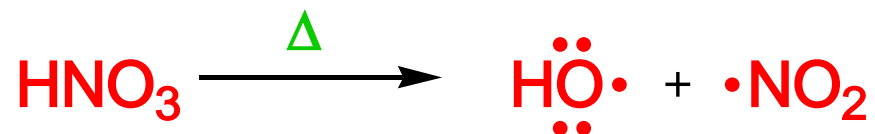


# Radikálové reakce – nitrace methanu



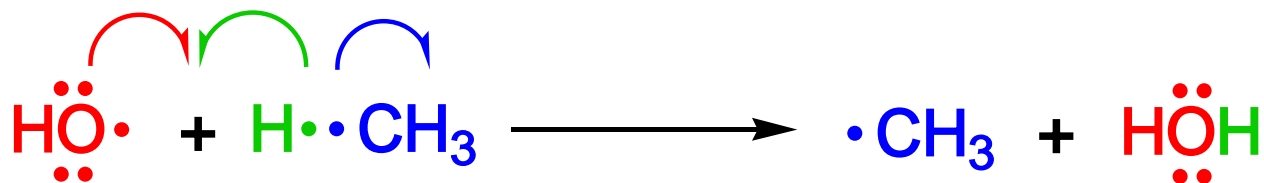
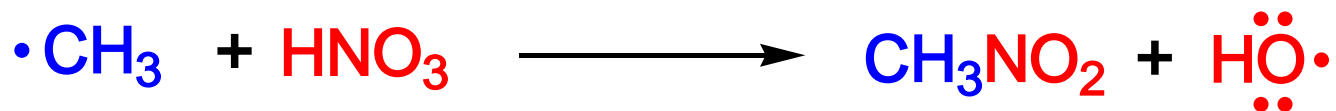
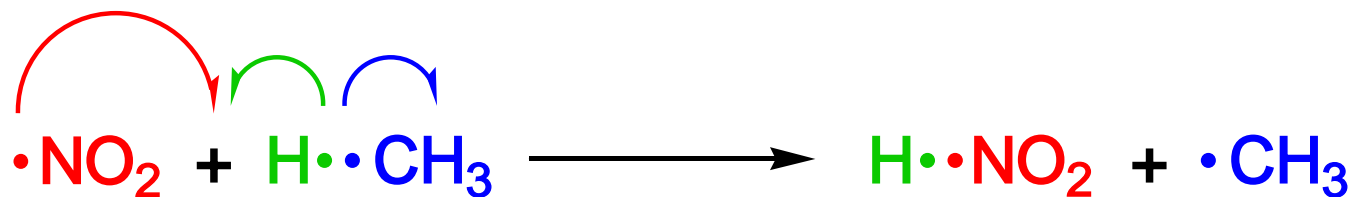
- iniciace
- propagace
- terminace

## Iniciace

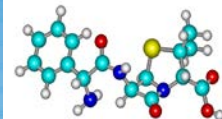


# Radikálové reakce

## Propagace – řetězová reakce



- opakování kroků až do spotřebování substrátu



# Radikálové reakce

## Terminace

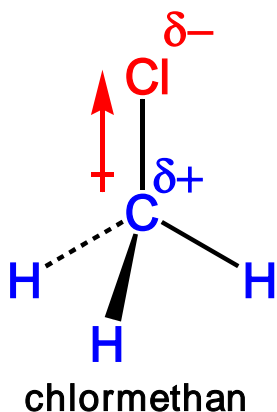
- náhodná srážka dvou radikálů – cyklus se přeruší – řetězová reakce ukončena
- pravděpodobnost malá – do spotřebování substrátu
- kombinace radikálů





# Iontové reakce

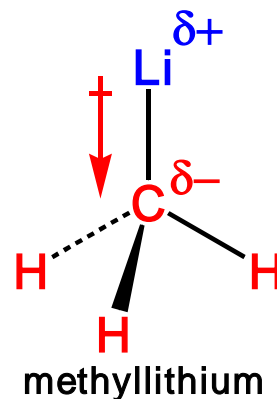
- iontové reakce jsou vyvolány existencí přitažlivých sil mezi kladně a záporně nabitými náboji v různých funkčních skupinách molekul,
- vliv polarizace vazby na chování organických sloučenin,
- určité vazby v molekule, zejména vazby ve funkčních skupinách, jsou polární,
- polarita vazby je důsledkem **nesymetrického rozložení elektronů ve vazbě** a způsobuje ji **rozdíl v elektronegativitě** vázaných atomů,



chlor: 3,0  
uhlík: 2,5  

---

rozdíl 0,5



uhlík: 2,5  
lithium: 1,0  

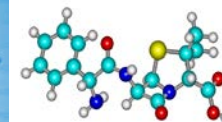
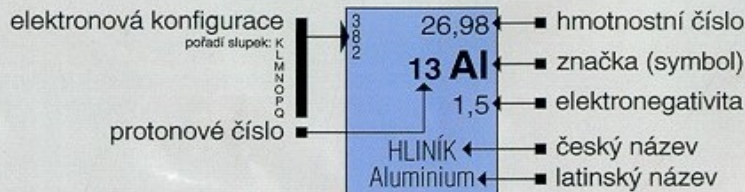
---

rozdíl 1,5



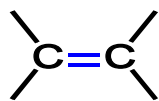
# Iontové reakce

s		d										p										s																																									
I. A																						VIII. A																																									
1	1,008 1 H 2,2 VODÍK Hydrogenium																					2	4,00 2 He HELIUM Helium																																								
2	6,94 3 Li 0,97 LITHIUM Lithium																					10	20,18 10 Ne NEON Neon																																								
3	22,99 11 Na 1,0 SODÍK Natrium	4	9,01 4 Be 1,5 BERYLÍUM Beryllium																					18	39,95 18 Ar ARGON Argon																																						
4	39,10 19 K 0,91 DRASLÍK Kalium	20	40,80 20 Ca 1,0 VÁPÍK Calcium	21	44,96 21 Sc SKANDIUM Scandium	22	47,90 22 Ti 1,3 TITAN Titanium	23	50,94 23 V 1,5 VANAD Vanadium	24	52,00 24 Cr 1,6 CHROM Chromium	25	54,94 25 Mn 1,6 MANGAN Manganum	26	55,85 26 Fe 1,6 ŽELEZO Ferrum	27	58,93 27 Co 1,7 KOBALT Cobaltum	28	58,70 28 Ni 1,7 NIKEL Niccolum	29	63,54 29 Cu 1,7 MĚD Cuprum	30	65,38 30 Zn 1,7 ZINEK Zincum	31	69,72 31 Ga 1,8 GALLIUM Gallium	32	72,59 32 Ge 2,0 GERMANIUM Germanium	33	74,92 33 As 2,2 ARSEN Arsenicum	34	78,96 34 Se 2,5 SELEN Selenium	35	79,90 35 Br 2,7 BROM Bromum	36	83,80 36 Kr KRYPTON Krypton																												
5	85,47 37 Rb 0,89 RUBIDIUM Rubidium	38	87,62 38 Sr 0,99 STRONCIUM Strontium	39	88,91 39 Y 1,1 YTRÍUM Yttrium	40	91,22 40 Zr 1,2 ZIRKONIUM Zirconium	41	92,91 41 Nb 1,2 NIOB Niobium	42	95,94 42 Mo 1,3 MOLYBDEN Molybdenum	(97)	101,07 43 Tc 1,4 TECHNECIUM Technetium	44	102,91 44 Ru 1,4 RUTHENIUM Ruthenium	45	106,42 45 Rh 1,3 RHODIUM Rhodium	46	107,87 46 Pd 1,4 PALLADIUM Palladium	47	107,87 47 Ag 1,4 STRĚBRO Argentum	48	112,41 48 Cd 1,5 KADMIUM Cadmium	49	114,82 49 In 1,5 INDIUM Indium	50	118,69 50 Sn 1,7 CÍN Stannum	51	121,75 51 Sb 1,8 ANTIMON Stibium	52	127,60 52 Te 2,0 TELLUR Tellurium	53	126,90 53 I 2,2 JOD Iodum	54	131,30 54 Xe XENON Xenon																												
6	132,91 55 Cs 0,86 CESIUM caesium	56	137,33 56 Ba 0,97 BARIUM Barium	57	138,91 57 La 1,1 LANTHAN Lanthanum	58	138,91 58 Ce 1,1 LANTHANOIDY Lanthanum	59	178,49 59 Pr 1,2 PRASEODYM Praseodym	60	180,95 60 Nd 1,3 NEODYM Neodymium	61	183,85 61 Pm 1,3 PRASEODYM Promethium	62	186,21 62 Sm 1,5 SAMARIUM Samarium	63	190,20 63 Eu 1,5 EUROPIUM Europium	64	192,22 64 Gd 1,4 GADOLINIUM Gadolinium	65	195,09 65 Tb 1,4 TERBIUM Terbium	66	196,97 66 Dy 1,4 DYSPROSIUM Dysprosium	67	200,59 67 Ho 1,5 HOLMIUM Holmium	68	204,37 68 Er 1,5 ERBIUM Erbium	69	207,2 69 Tm 1,7 THULIUM Thulium	70	208,98 70 Yb 1,8 YTERBIUM Ytterbium	(209)	208,98 71 Lu 1,8 LUTECIUM Lutetium	(210)	208,98 72 Hf 1,8 HAFNIUM Hafnium	(210)	208,98 73 Ta 1,8 TANTAL Tantalum	(210)	208,98 74 W 1,8 WOLFRAM Wolframium	(210)	208,98 75 Re 1,8 RHENIUM Rhenium	(210)	208,98 76 Os 1,8 OSMIUM Osmium	(210)	208,98 77 Ir 1,8 IRIDIUM Iridium	(210)	208,98 78 Pt 1,8 PLATINA Platinum	(210)	208,98 79 Au 1,8 ZLATO Aurum	(210)	208,98 80 Hg 1,8 RTUŤ Hydrargyrum	(210)	208,98 81 Tl 1,8 THALIUM Thallium	(210)	208,98 82 Pb 1,8 OLOVO Plumbum	(210)	208,98 83 Bi 1,8 BISMUT Bismuthium	(210)	208,98 84 Po 1,8 POLONIUM Polonium	(210)	208,98 85 At 1,8 ASTAT Astatium	(222)	208,98 86 Rn 1,9 RADON Radon
7	(223) 87 Fr 0,86 FRANCIUM Francium	88	226,03 88 Ra 0,97 RADIUM Radium	89	227,03 89 Ac 1,0 AKTINIUM Actinium	(261)	104 Ku KURČATOVIUM Kurchatovium	(262,11)	105 Ha HAHNÍUM Hahnium	(263,92)	106 Unh 106. PRVEK Unihexium	(262,12)	107 Uns 107. PRVEK Unisepium	(265)	108 Uno 107. PRVEK Unioctium	(266)	109 Une 109. PRVEK Unnilenium	alkalické kovy	kovy alkalických zemín	vzácné plyny	nekovy	polkovy	kovy	halogeny	přechodné prvky	mírně přechodné prvky																																					
f		LANTHANOIDY										AKTINOIDY																																																			
		140,12 58 Ce 1,1 CER Cerium	140,91 59 Pr 1,1 PRASEODYM Praseodym	144,24 60 Nd 1,1 NEODYM Neodymium	(145) 61 Pm 1,1 PROMETHIUM Promethium	150,40 62 Sm 1,1 SAMARIUM Samarium	151,96 63 Eu 1,0 EUROPIUM Europium	157,25 64 Gd 1,1 GADOLINIUM Gadolinium	158,93 65 Tb 1,1 TERBIUM Terbium	162,50 64 Dy 1,1 DYSPROSIUM Dysprosium	164,93 67 Ho 1,1 HOLMIUM Holmium	167,26 67 Er 1,1 ERBIUM Erbium	168,93 69 Tm 1,1 THULIUM Thulium	173,04 70 Yb 1,1 YTERBIUM Ytterbium	174,97 71 Lu 1,1 LUTECIUM Lutetium	232,04 90 Th 1,1 THORIUM Thorium	231,04 91 Pa 1,1 PROTAKTINIUM Protaktinium	238,03 92 U 1,2 URAN Uranium	237,05 93 Np 1,2 NEPTUNIUM Neptunium	(244) 94 Pu 1,2 PLUTONIUM Plutonium	(243) 95 Am 1,2 AMERICIUM Americium	(247) 96 Cm 1,2 CURIUM Curium	(247) 97 Bk 1,2 BERKELIUM Berkeium	(251) 98 Cf 1,2 KALIFONIUM Californium	(254) 99 Es 1,2 EINSTEINIUM Einsteinium	(257) 100 Fm 1,2 FERMIUM Fermium	(258) 101 Md 1,2 MENDELEVIUM Mendelevium	(259) 102 No 1,2 NOBELIUM Nobelium	(260) 103 Lr 1,2 LAWRENCIUM Lawrencium																																		

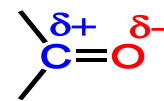


# Polarita vazeb v některých běžných funkčních skupinách

alken



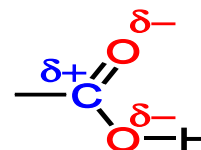
keton



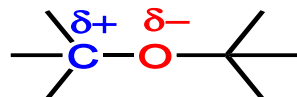
alkylhalogenid



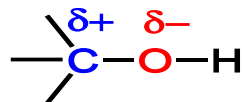
karboxylová  
kyselina



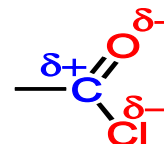
ether



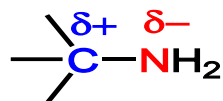
alkohol



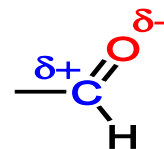
acylchlorid



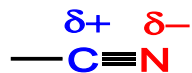
amin



aldehyd



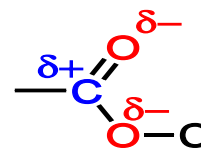
nitril



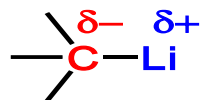
Grignardovo  
činidlo



ester

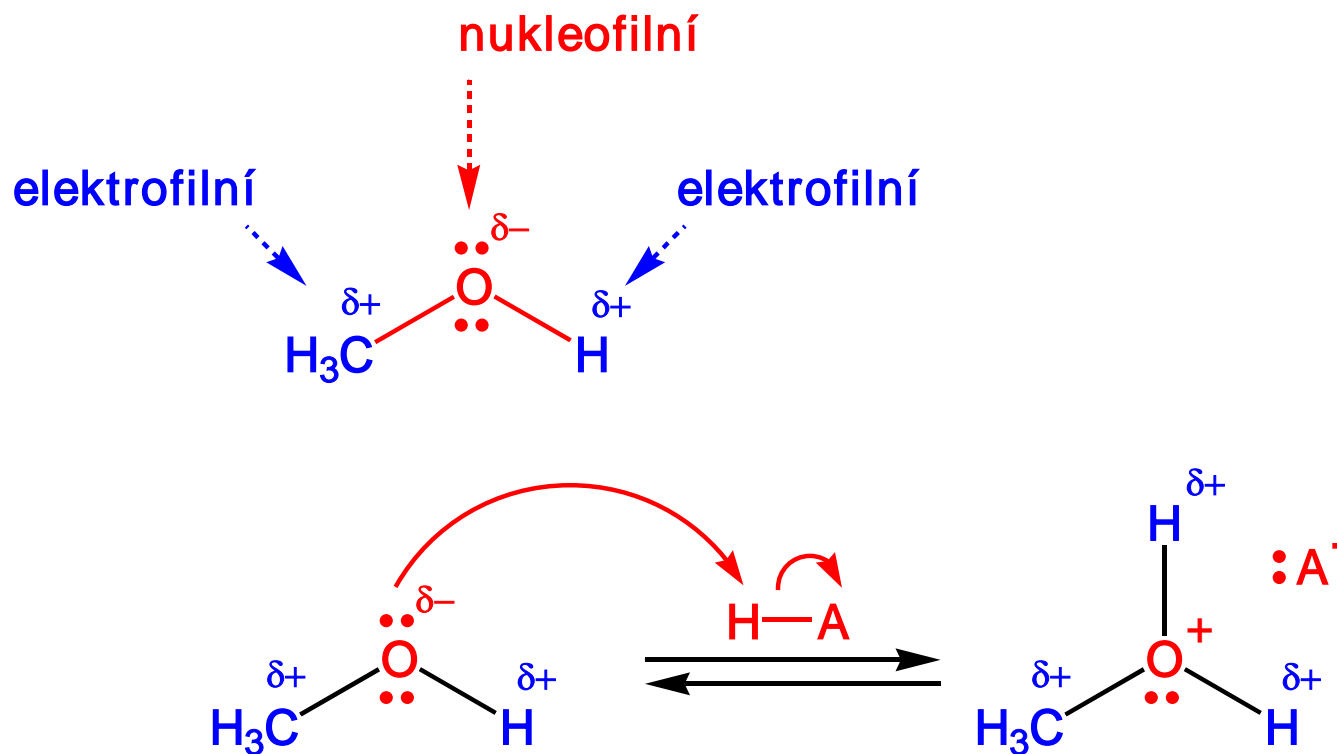


alkyllithium



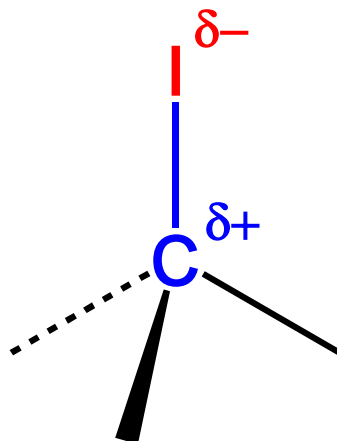
# Iontové reakce

- polární vazby mohou také vznikat v důsledku interakcí funkčních skupin s rozpouštědly a s Lewisovými kyselinami nebo bázemi,
- methanol – na uhlíku slabý  $\delta^+$
- methanol po protonaci - na uhlíku silný  $\delta^+$



# Iontové reakce

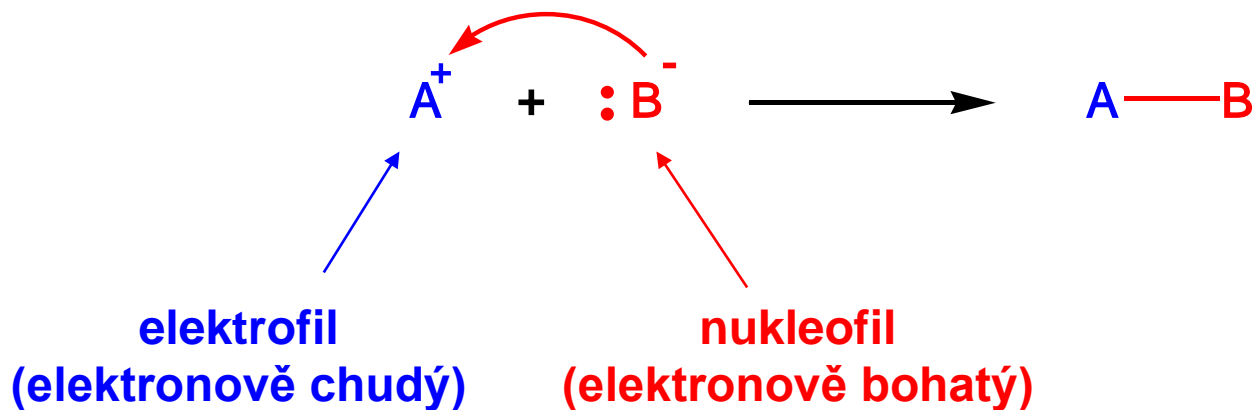
- **polarizovatelnost** (polarizabilita, v protikladu k polaritě) atomu,
- v důsledku interakce s rozpouštědlem nebo jinou polární molekulou se mění elektrické pole kolem určitého atomu, mění se také rozložení elektronů kolem tohoto atomu,
- mírou této odpovědi na vnější vliv je **polarizovatelnost** atomu,
- velké atomy s relativně volněji vázanými elektrony jsou polarizovatelnější než malé atomy s pevně vázanými elektrony,
- jod je mnohem polarizovatelnější než fluor, málo polární vazba **uhlík-jod** (podle hodnot jejich elektronegativit 2,5 a 2,2) může reagovat jako vazba polární



# Iontové reakce

- význam polaritý funkčních skupin pro chemickou reaktivitu?
- **opačné náboje se přitahují**, základní vlastností všech iontových reakcí je, že elektronově bohatá místa funkčních skupin jedné molekuly reagují s elektronově chudými místy funkčních skupin jiné molekuly,
- vazby vznikají - elektronově bohatý atom dodává elektronový pár elektronově chudému atomu - štěpení vazeb - jeden atom původní vazby odstupuje s elektronovým párem,

## Zobecněná iontová reakce

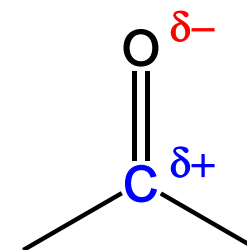
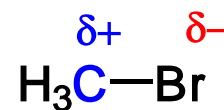
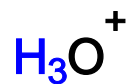


# Iontové reakce

nukleofil  
(elektronově bohatý)

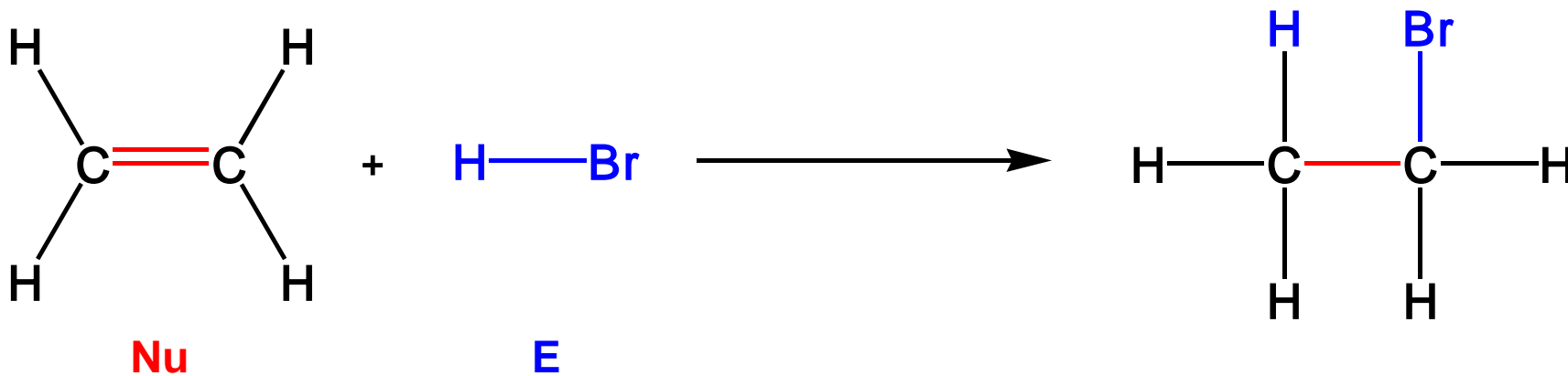


elektrofil  
(elektronově chudý)



# Iontové reakce

## Elektrofilní adice



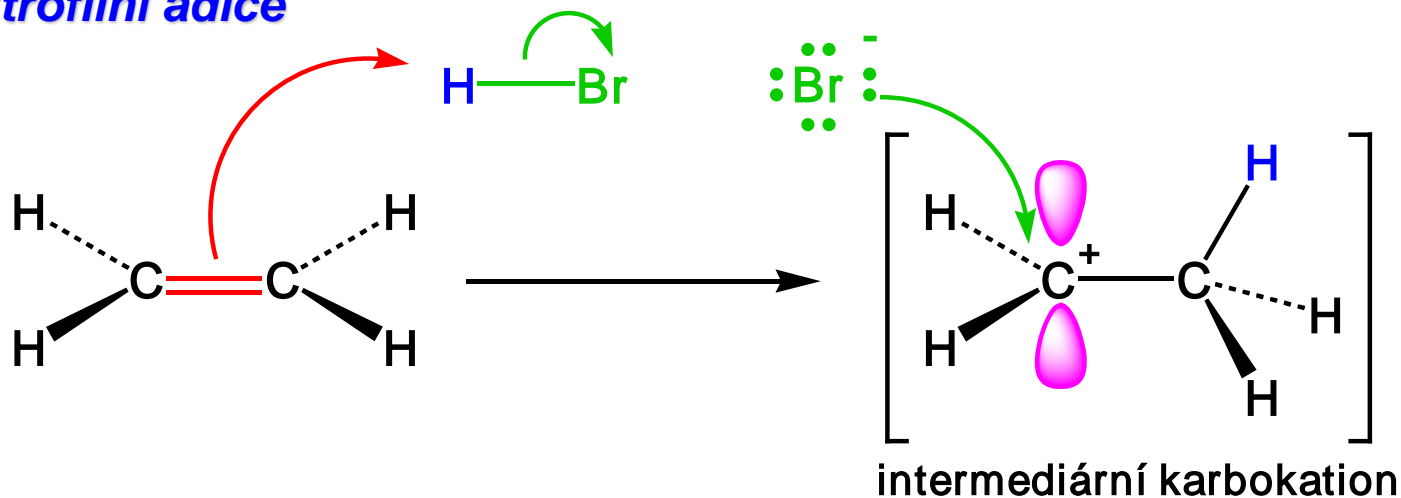
- alkeny – dvojná vazba elektronově bohatá → **Nu**
  - dvojná vazba – elektrony přístupné (nad a pod rovinou vazby)
- HBr – H<sup>+</sup> → **E**



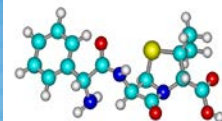


# Iontové reakce

## Elektrofilní adice

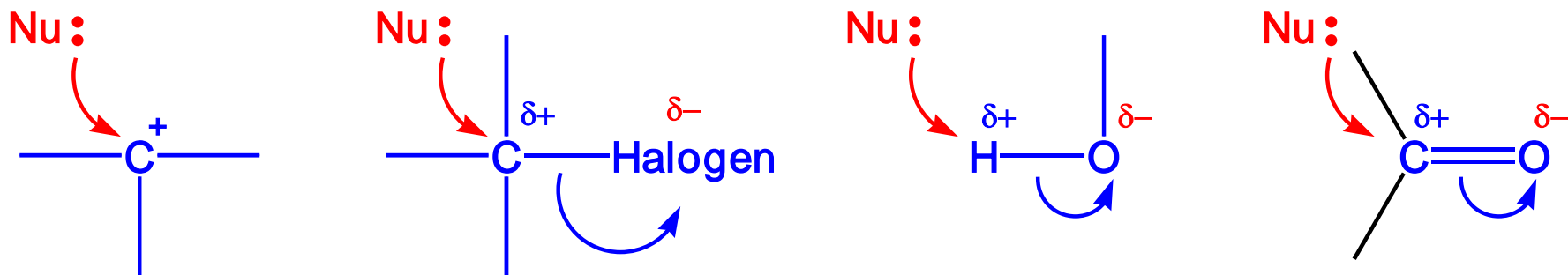
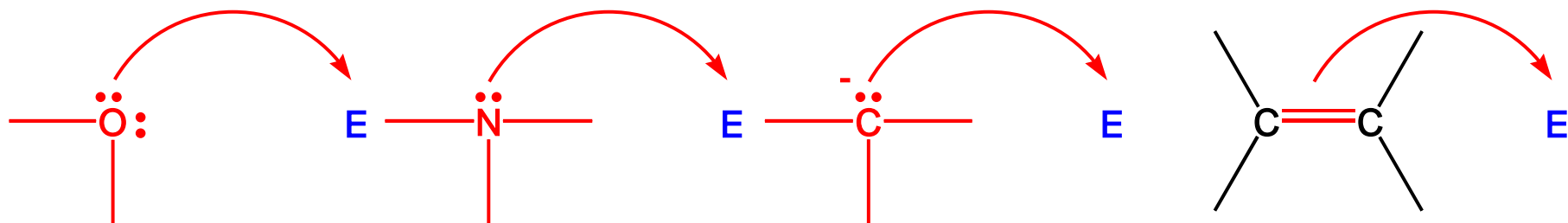


- iontové reakce probíhají mezi elektronově chudým a elektronově bohatým místem a zahrnují poskytnutí elektronového páru, který přechází z nukleofilu na elektrofil



# Používání zahnutých šipek v mechanismech iontových reakcí

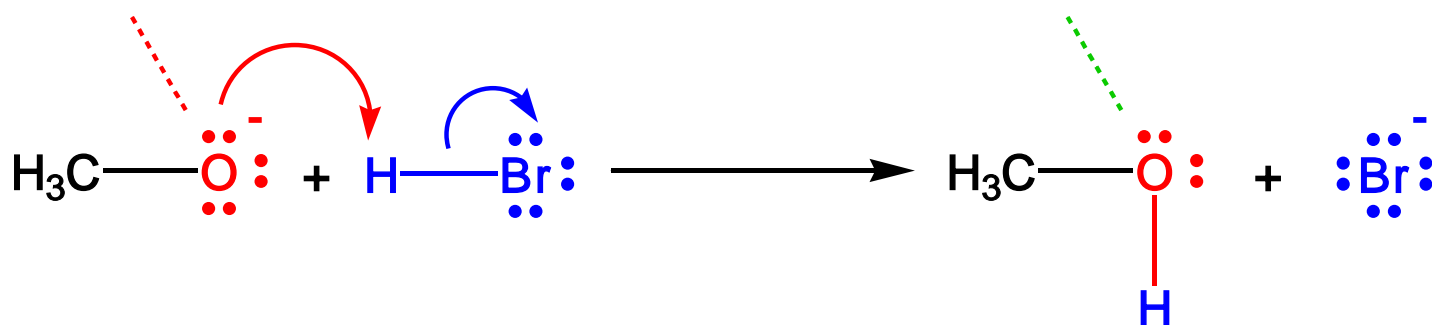
1. Elektrony se posouvají od nukleofilního zdroje (Nu:) směrem k elektrofilnímu místu (E).



# Používání zahnutých šipek v mechanismech iontových reakcí

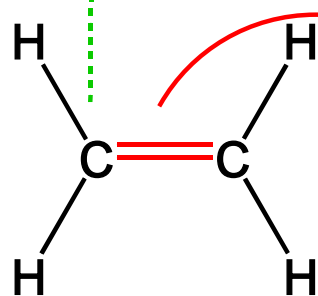
2. Nukleofil je buď záporně nabitý nebo neutrální.

záporně nabitý atom

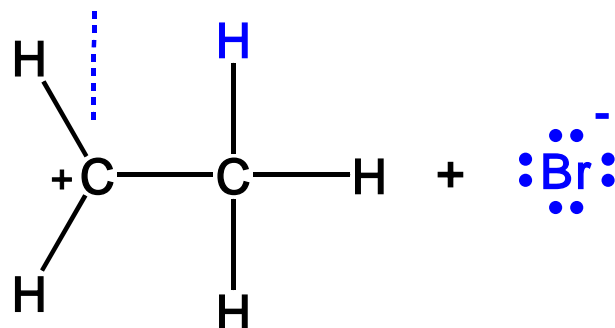


neutrální

neutrální



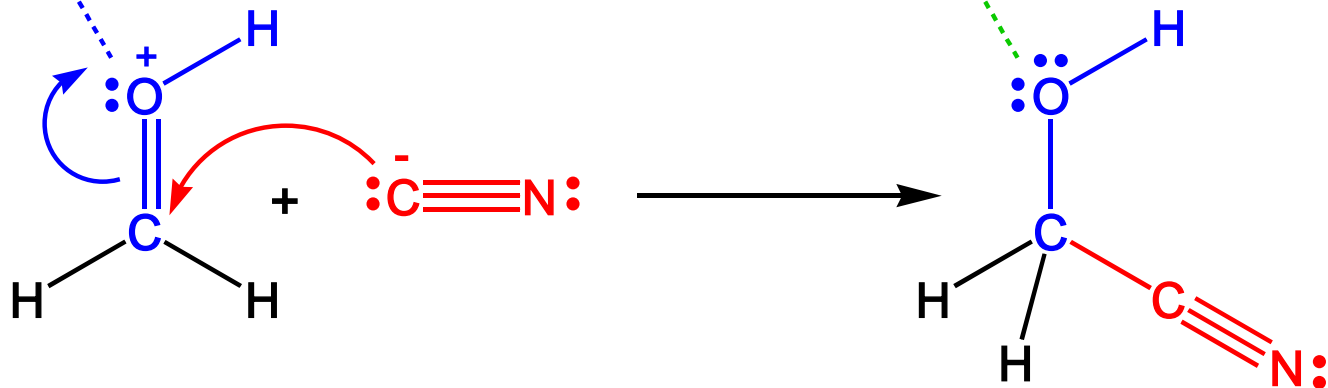
kladně nabitý atom



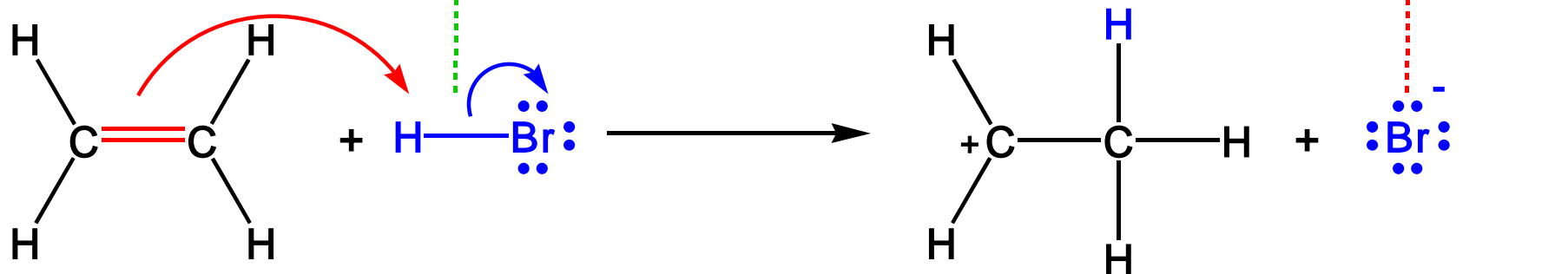
# Používání zahnutých šipek v mechanismech iontových reakcí

## 3. Elektrofil může být buď kladně nabitý nebo neutrální.

kladně nabitý atom

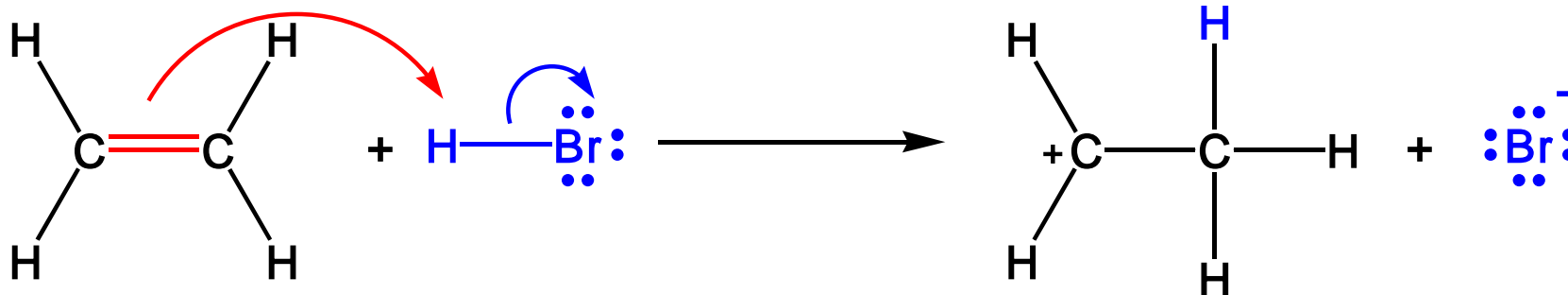
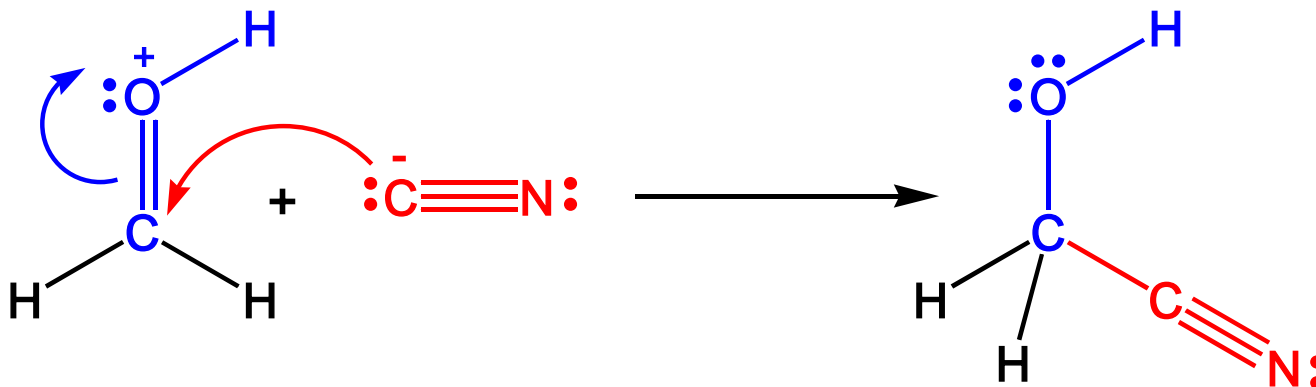


neutrální

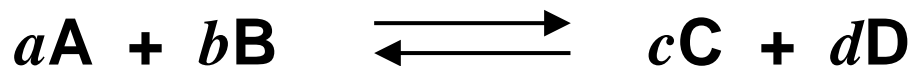


# Používání zahnutých šipek v mechanismech iontových reakcí

## 4. Oktetové pravidlo musí být zachováno.



# Rovnováhy, rychlosti a energetické změny



Rovnovážna konštanta  $K = \frac{[\text{produkty}]}{[\text{výchozí}_\text{ _} \text{látky}]} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

$K \gg 1$  – reakce probíhá zleva doprava

$K \ll 1$  – reakce neprobíhá, rovnováha zprava doleva

**Aby měla reakce výhodnou rovnovážnou konstantu a probíhala směrem k produktům, musí mít produkty nižší energii, než mají výchozí látky - energie se musí uvolňovat**



# Rovnováhy, rychlosti a energetické změny

- celková změna energie během chemické reakce se nazývá **změna Gibbsovy (volné) energie ( $\Delta G$ )**,
- **$\Delta G$**  má hodnotu **zápornou** (energie se uvolňuje do okolí) - **samovolná (spontánní)** směrem k produktu (**exergonní**, z řeckých slov pro vykonávání práce) – reakce bude probíhat **zleva doprava**,
- **$\Delta G$**  má hodnotu **kladnou**, reakce je samovolná směrem k výchozím látkám (**endergonní**, energie se z okolí spotřebovává) a reakce probíhá **zprava doleva**,

$$\Delta G = - RT \ln K$$

$R = 8,315 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$T =$  termodynamická teplota



# Rovnováhy, rychlosti a energetické změny

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

entalpický člen -  $\Delta H^\circ$  ,

teplotně závislý entropický člen -  $T \Delta S^\circ$

- změna entalpie  $\Delta H$  – **reakční teplo** – je celkovou mírou změny energie vazeb v reakci,
- $\Delta H$  záporné - vazby v produktu pevnější (stabilnější) než vazby ve výchozích látkách - teplo se uvolňuje – reakce je **exotermická**,
- $\Delta H$  kladné - vazby v produktu jsou slabší (méně stabilní) než vazby ve výchozích látkách – teplo se spotřebovává – reakce je **endotermická**,
- změna entropie  $\Delta S$ , je mírou změny velikosti molekulární neuspořádanosti nebo volnosti pohybu, ke kterým v průběhu reakce dochází,
- eliminační reakce (z 1 látky 2) - produkty více volnosti pohybu –  $\Delta S$  je kladné,
- adiční reakce (z 2 látek 1) - produkty méně volnosti pohybu –  $\Delta S$  je záporné.





# Rovnováhy, rychlosti a energetické změny

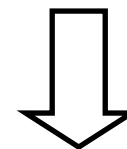
- při štěpení vazeb se energie spotřebovává,
- při tvorbě vazeb se energie uvolňuje

Energie spotřebovaná pro štěpení vazeb v reaktantu:  $\Delta H = 380 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energie uvolněná při tvorbě vazeb v produktu:  $\Delta H = 400 \text{ kJ.mol}^{-1}$

---

Výsledná změna:  $\Delta H = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$



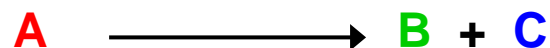
exotermická



# Rovnováhy, rychlosti a energetické změny

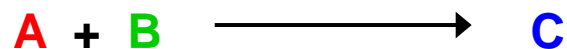
- změna entropie,  $\Delta S$  je mírou změny velikosti molekulární neuspořádanosti nebo volnosti pohybu,

## Eliminace



- více volnosti pohybu –  $\Delta S$  je kladné,

## Adice



- méně volnosti pohybu –  $\Delta S$  je záporné.

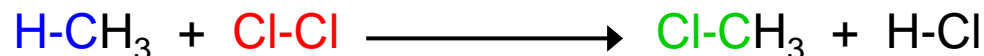


# Disociační energie vazeb

**Disociační energie vazby ( $D$ )** - mírou změny energie při tvorbě či štěpení vazby.

**Disociační energie vazby ( $D$ )** - je definována jako množství energie potřebné k rozštěpení určité vazby na dva radikálové fragmenty v plynné fázi při 25 °C.

- každá vazba má svou vlastní charakteristickou energii – tabelována,



štěpené vazby v reaktantech

$$\text{C-H} \quad D = 438 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Cl-Cl} \quad D = 243 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

---

$$\Sigma \quad D = 681 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

vytvořené vazby produktu

$$\text{C-Cl} \quad D = 351 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

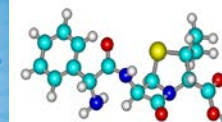
$$\text{H-Cl} \quad D = 432 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

---

$$\Sigma \quad D = 783 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 681 - 783 = -102 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Nevýhody:  $\Delta S^\circ \rightarrow \Delta G^\circ$ , rychlost reakce, reakce v roztocích, solvatace

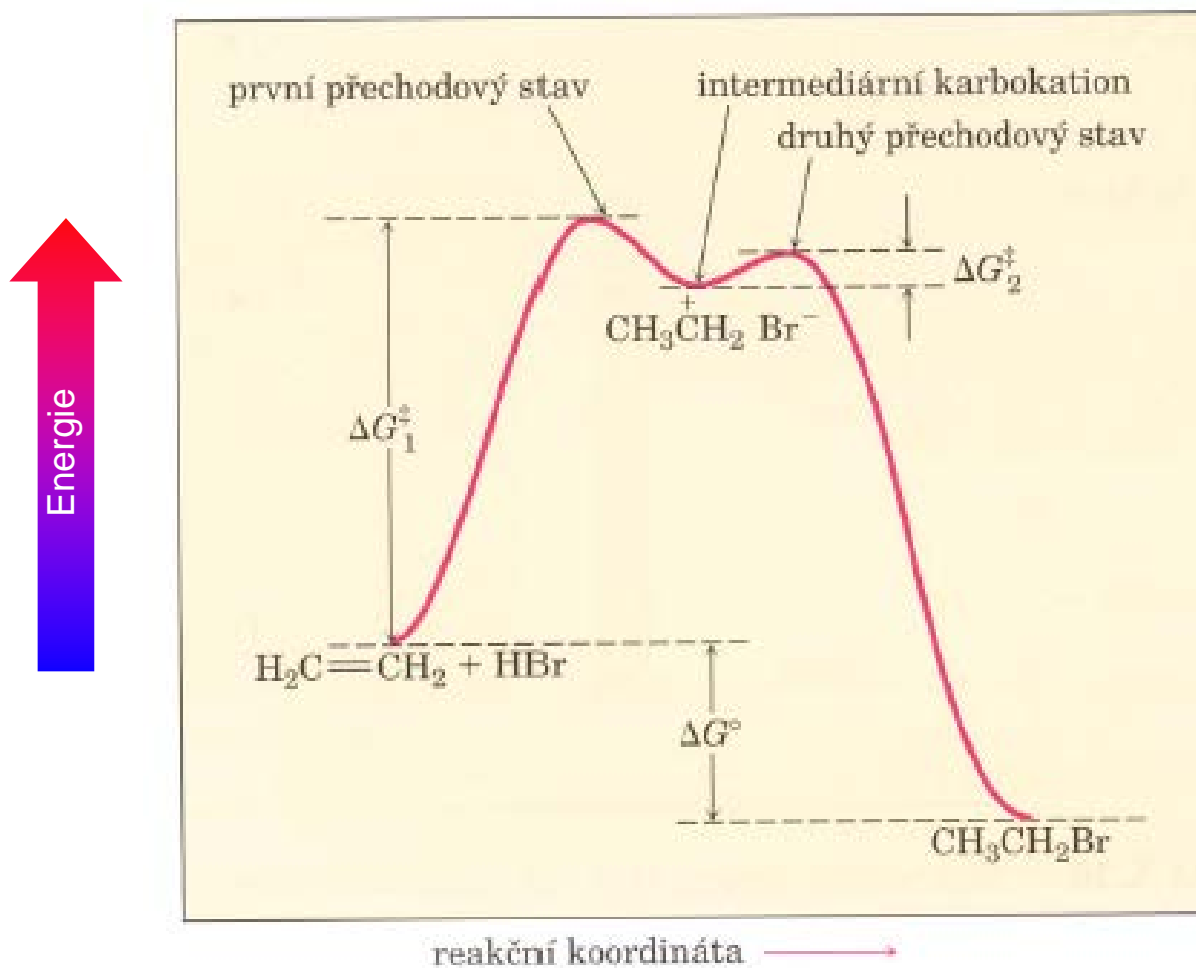


# Energetické diagramy a přechodové stavy

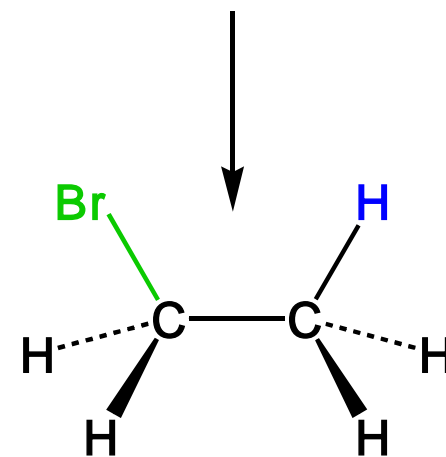
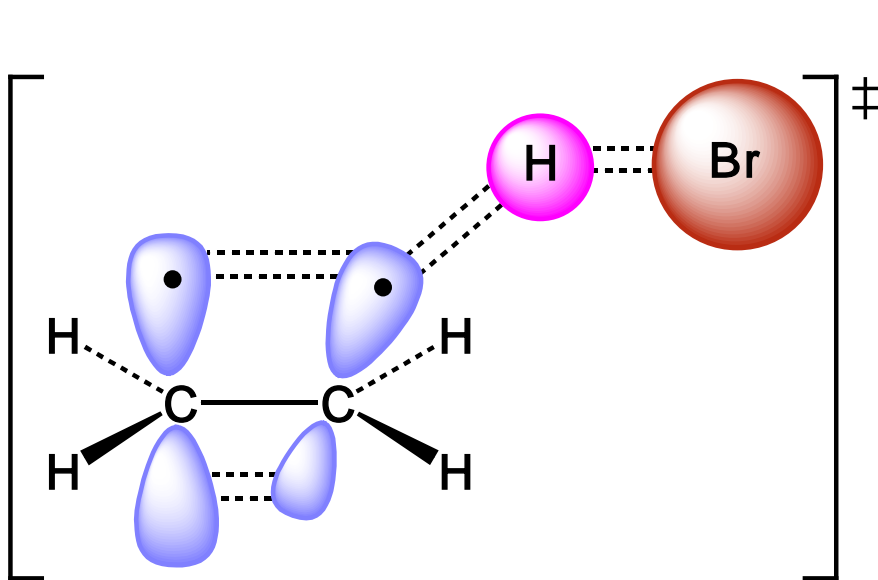
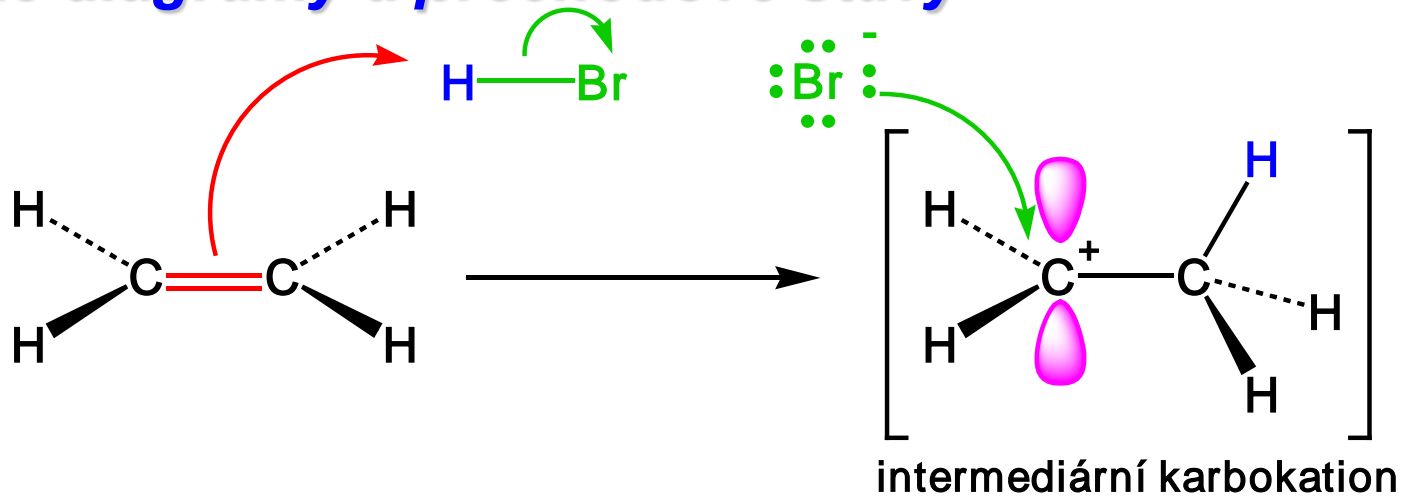
- pro grafické znázornění změn Gibbsovy energie, ke kterým během reakce dochází, se používají tzv. **energetické diagramy reakce** (diagramy reakční energie, energetické profily),
- **y** osa diagramu - celková energie všech reaktantů a **x** osa - **reakční koordináta**, představuje průběh reakce od začátku (vlevo) do konce (vpravo),
- na počátku reakce mají ethen a HBr určité celkové množství energie
- jak se obě molekuly přibližují a reakce začíná, jejich elektronové oblaky se vzájemně odpuzují a energie systému roste,
- pokud ke srážce došlo s dostatečnou silou a vhodnou orientací, přibližování molekul i přes rostoucí odpuzování pokračuje, dokud se nezačne vytvářet nová vazba C-H,
- v určitém bodu je dosaženo stavu s nejvyšší energií - **přechodový (tranzitní) stav**,
- přechodový stav je v tomto reakčním diagramu strukturou s nejvyšší energií, která je nestabilní a nelze ji izolovat,
- celková změna Gibbsovy energie,  $\Delta G^\circ$ , reakce však představuje energetický rozdíl mezi výchozími reaktanty a konečnými produkty,



# Energetické diagramy a přechodové stavy



# Energetické diagramy a přechodové stavy

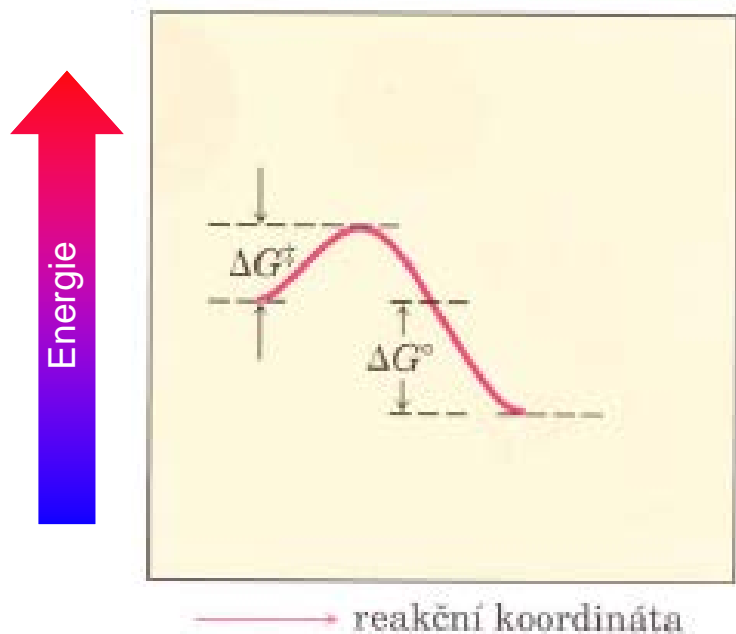


# *Energetické diagramy a přechodové stavy*

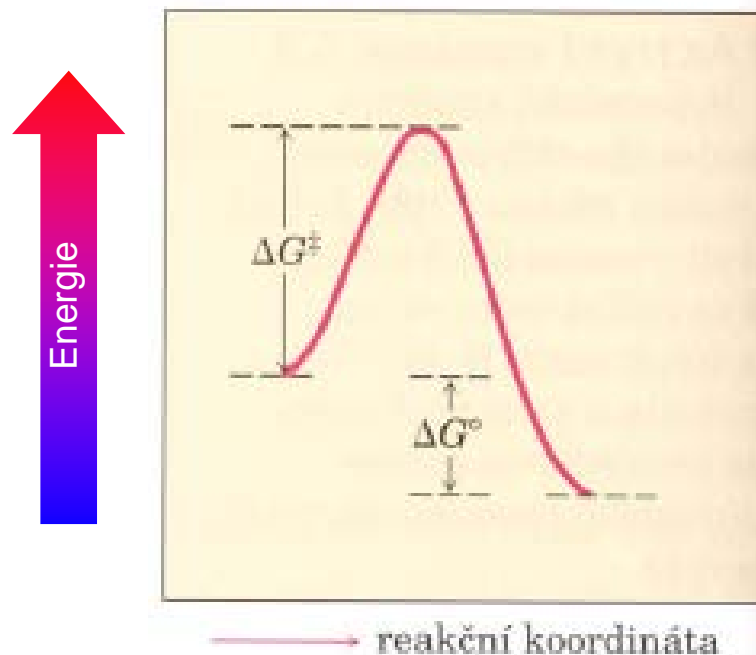
- **karbokation**, který existuje pouze přechodně v průběhu vícestupňové reakce, nazýváme **reakční meziprodukt (intermediát)**,
- **celková změna Gibbsovy energie,  $\Delta G^\circ$** , reakce však představuje energetický rozdíl mezi výchozími reaktanty a konečnými produkty,



# Energetické diagramy a přechodové stavy



- rychlá a samovolná reakce směrem k produktu,
- malé  $\Delta G^\ddagger$ ,
- záporné  $\Delta G^\circ$
- →

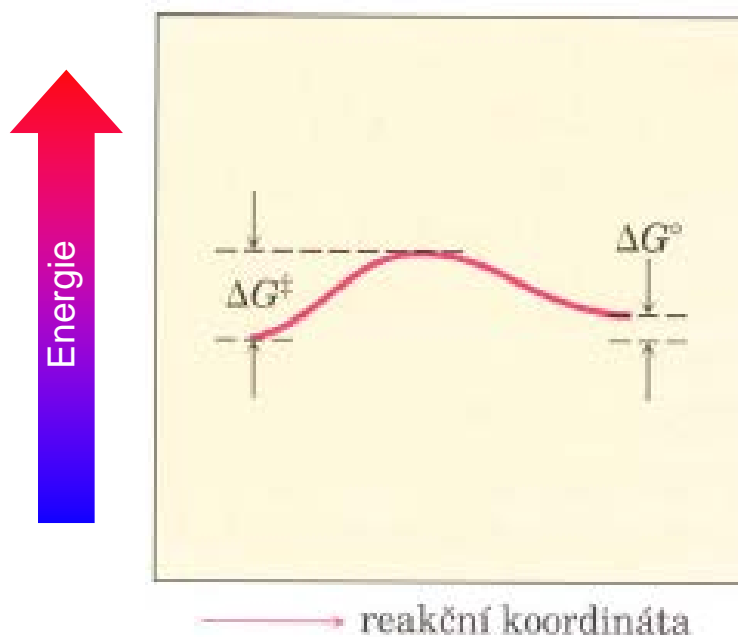


- pomalá a samovolná reakce směrem k produktu,
- velké  $\Delta G^\ddagger$ ,
- záporné  $\Delta G^\circ$
- →

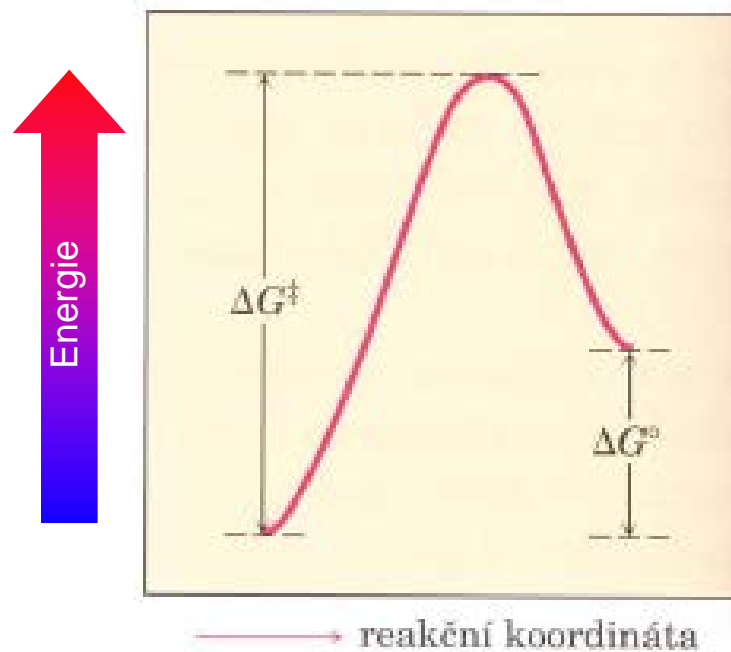




# Energetické diagramy a přechodové stavy



- rychlá a samovolná reakce směrem k výchozím látkám,
- malé  $\Delta G^\ddagger$ ,
- malé kladné  $\Delta G^\circ$
- ←



- pomalá a samovolná reakce směrem k výchozím látkám,
- velké  $\Delta G^\ddagger$ ,
- kladné  $\Delta G^\circ$
- ←



# Energetické diagramy a přechodové stavy

