

# ORGANICKÁ CHEMIE II

- Organická chemie II
- 1. Halogenderiváty a jejich strukturní typy, rozdělení z hlediska reaktivity, vysvětlit. Substituce vs. Eliminace – nukleofilita vs. Basicita. Mechanismus nukleofilních substitucí SN1 a SN2 a stereochemický důsledek průběhu.
- 2. Eliminační reakce jako konkurenční reakce, jejich průběh a stereochemie, podmínky preference substituce versus eliminace.
- 3. Hydroxysloučeniny-alkoholy a fenoly. Reaktivita hydroxylové skupiny, kyselost a vliv uhlíkatého zbytku na míru kyselosti. Způsob substituce a eliminace hydroxylové skupiny (vliv uhlíkatého zbytku). Reakce na uhlíkatém zbytku hydroxysloučenin. Oxidace alkoholů. Polyhydroxyderiváty.
- 14.10.2011

- 4. Chinony, struktura a chemické vlastnosti. Etery - struktura a chemické názvosloví. Fyzikální vlastnosti ve srovnání s alkoholy. Typické chemické vlastnosti, štěpení vazby C-O, tvorba peroxidických sloučenin. Epoxidy a cyklické etery, jejich chemické vlastnosti. Crown etery a jejich použití.
- 5. Thioly a sulfidy. Srovnání s kyslíkatými analogy. Produkty oxidace - sulfinové a sulfonové kyseliny a sulfoxidy a sulfony. Sulfonové kyseliny a jejich funkční deriváty (sulfochloridy, estery sulfon. kyselin, sulfonamidy).
- 6. Estery minerálních látek (sulfáty, nitráty, nitrity, fosfáty). Aminosloučeniny, typy, názvosloví. Základní chem. vlastnosti. Diazotace a využití diazoniových solí. Aminoxidy a jejich využití. Enaminy.
- 7. Kvarterní amoniové soli, Hoffmanova eliminace. Diazolátky. Diazolkany, diazoestery, diazoketony - jejich příprava a reaktivita.
- 8. Nitrosloučeniny, struktura a chem. názvosloví. Vliv nitroskupiny na uhlíkatý zbytek. Příprava nitrolátek (ambidentní ionty). Redukce nitrosloučenin v závislosti na pH. Azosloučeniny, azoxysloučeniny a hydrazolátky. Nitrily a isonitrily, struktura a příprava. Hydrolyza nitrilů, isonitrilová zkouška.
- 9. Organokovové sloučeniny, chem. názvosloví. Vliv kovu na chemické vlastnosti sloučeniny. Základní představitelé organokovových sloučenin a jejich reaktivita a využití v organické syntéze.
- 9.11.2011

# ORGANICKÁ CHEMIE II

- 10. Karbonylové sloučeniny. Charakterizace karbonylu, nukleofilní adice, reakce s kyslíkatými, dusíkatými a uhlíkatými nukleofily. Vliv karbonylu na uhlíkatý zbytek a využití v organické syntéze. Základní jmenné reakce s využitím karbonylových sloučenin. Oxidace a redukce aldehydů a ketonů.
- 11. Karboxylové kyseliny, jejich struktura a chemické vlastnosti. Vliv uhlíkatého zbytku a substituce na kyselost. Esterifikace. Funkční deriváty karboxylových kyselin (estery, halogenidy, anhydridy, amidy), jejich příprava a srovnání jejich vlastností a z toho vycházející využití v organické syntéze. Tuky a jejich struktura, zmýdelnění. Substituční deriváty karboxylových kyselin (hydroxykyseliny-laktony, laktidy, aminokyseliny-laktamy, halogenkyseliny, ketokyseliny).
- 12. Deriváty kyseliny uhličitě, jejich klasifikace a základní typy, jejich reaktivita. Steroidy. Struktura steroidů, napojení kruhů, číslování, řady steroidů. Steroly (struktura cholesterolu), žlučové kyseliny, steroidní hormony (mužské, ženské-estrogeny a gestageny, zásadní rozdíly ve struktuře a v účincích), kardiotonické steroidy.
- 21.12.2011

- 13. Heterocyklické sloučeniny. Struktura a systematické názvosloví heterocyklických sloučenin. Elektronová struktura a vliv na chemické vlastnosti. Pyrrol, thiofen a furan, srovnání jejich chemických vlastností. Struktura pyrrolových a žlučových barviv. Indol, indoxyl, indigo (struktura). Imidazol, pyrazol, thiazol, oxazol - jejich základní chemická charakteristika. Pyridin, struktura a chemické vlastnosti. Pyridinové soli a pyridinium oxid. Chinolin a isochinolin. Pyryliové soli, flavyliové soli, kumarin, chromon, flavony - struktura a výskyt. Pyrazin, pzzimidin (báze nukleových kyselin), pyridazin - struktura. Puriny (základní představitelé, báze nukleových kyselin). Pteriny (struktura).
- Literatura:
- John McMurry. Organická chemie, český překlad. Vyd. 1. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze *Organická chemie.*, 2007. 1 sv. (ISBN 978-80-7080-637).
- J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers. Organic Chemistry. Oxford University Press 2001
- McMurry, John. *Organic chemistry*. 4th ed. Pacific Grove : Brooks/Cole publishing company, 1995. 1243 s. ISBN 0-534-23832-7.
- Solomons, Graham T. W. *Organic chemistry*. 6th ed. New York : John Wiley & Sons, 1996. xxvii, 121. ISBN 0-471-01342-0.
- Červinka, Otakar. *Chemie organických sloučenin. Díl 1*. 1. vyd. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1985. 1131 s.
- Otakar Červinka, *Chemie organických sloučenin. Díl 2..* 1. vyd. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1987. 1052 s.
- Potáček, Milan - Mazal, Ctibor - Janků, Slávka. Řešené příklady z organické chemie. Masarykova univerzita v Brně, 2008. 243 s. ISBN 80-210-2274-4.

# HALOGENERIVÁTY

Sloučeniny obsahující ve své struktuře halogen (fluor, chlor, brom, jod)

## CHEMICKÉ NÁZVOSLOVÍ

-přítomnost halogenů v molekule se vyjadřuje **vždy jen prefixem**  
před názvem kmene názvosloví s patřičným lokantem

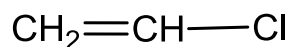
Např. 2-chlorbutan, 3-bromtoluen, 4-chlorbuten, 3-jodpropyn

lokant      kmen

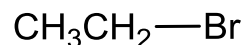
prefix

# Halogenderiváty

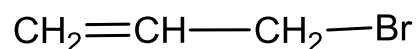
dosud přetrvává triviální názvosloví používané zejména v laboratorní praxi a v průmyslu



vinyl chlorid (chlorethen)



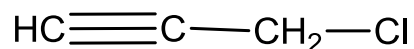
ethylbromid (bromethan)



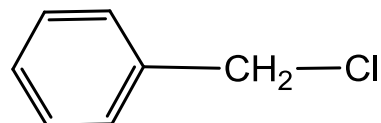
allylbromid (3-brompropen)



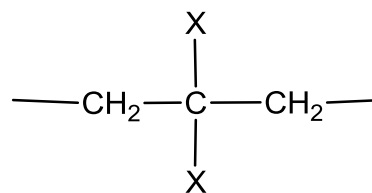
krotyljodid (1-jodbut-2-en)



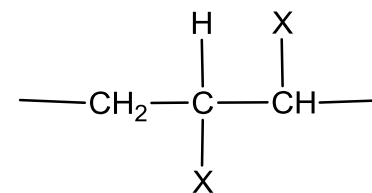
propargylchlorid (3-chlorbutyn)



benzylchlorid



geminální



vicinální

dihalogenderivát

**specifické pojmenování  
dihalogenderivátů**

# PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1A 1 <b>H</b> 1.008 VODÍK Hydrogenium	IIA 2 <b>He</b> 4.00 HELIUM Helium	d										IIIA 3 <b>B</b> 10.81 BOR Borium	IVA 4 <b>C</b> 12.01 UHLÍK Carbonium	VA 5 <b>N</b> 14.01 DUSÍK Nitrogenium	VI A 6 <b>O</b> 16.00 KYSLÍK Oxygenium	VIIA 7 <b>F</b> 19.00 FLUOR Fluorum	VIIIA 8 <b>Ne</b> 20.18 NEON Neon																																																							
9 <b>Li</b> 6.94 LITHIUM Lithium	10 <b>Be</b> 9.01 BERYLÍUM Beryllium	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>hmotnost/částic značka (symbol) protonové číslo</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>elektronová konfigurace elektronogalvanita český název složkový název</p> </div> </div>										11 <b>Na</b> 22.99 SODÍK Natrium	12 <b>Mg</b> 24.31 HOŘEK Magnesium	13 <b>Al</b> 26.98 ALUMÍN Aluminium	14 <b>Si</b> 28.09 KŘÍDELO Silicium	15 <b>P</b> 30.97 FOSFOR Phosphorum	16 <b>S</b> 32.06 SIŘIČKA Sulfur	17 <b>Cl</b> 35.45 CHLÓR Chlorium	18 <b>Ar</b> 39.95 ARGON Argon	19 <b>K</b> 39.10 KALÍ Kalium	20 <b>Ca</b> 40.08 VÁPNEK Calcium	21 <b>Sc</b> 44.96 SKANDIUM Scandium	22 <b>Ti</b> 47.88 TITAN Titanium	23 <b>V</b> 50.94 VANAD Vanadium	24 <b>Cr</b> 52.00 CHROM Chromium	25 <b>Mn</b> 54.94 MANGAN Manganium	26 <b>Fe</b> 55.85 ŽELEZO Ferrum	27 <b>Co</b> 58.93 KOBALT Cobaltum	28 <b>Ni</b> 58.71 NIKEL Nickelium	29 <b>Cu</b> 63.55 MĚD Cuprum	30 <b>Zn</b> 65.38 ZINEK Zincum	31 <b>Ga</b> 69.72 GALIUM Gallium	32 <b>Ge</b> 72.64 GERMÁNÍUM Germanium	33 <b>As</b> 74.92 ARSEN Arsenicum	34 <b>Se</b> 78.96 SELENIUM Selenium	35 <b>Br</b> 79.90 BROM Bromium	36 <b>Kr</b> 83.80 KRYPTON Krypton	37 <b>Rb</b> 85.47 RUBIDIUM Rubidium	38 <b>Sr</b> 87.62 STRONCIUM Strontium	39 <b>Y</b> 88.91 YTRIJUM Yttrium	40 <b>Zr</b> 91.22 CERK Zirconium	41 <b>Nb</b> 92.91 NIKEL Niobium	42 <b>Mo</b> 95.94 MOLYBDÉN Molybdenum	43 <b>Tc</b> 97.91 TECHNETIUM Technetium	44 <b>Ru</b> 101.07 RUTHENIUM Ruthenium	45 <b>Rh</b> 102.91 RHODIUM Rhodium	46 <b>Pd</b> 106.42 PALADIUM Palladium	47 <b>Ag</b> 107.87 STŘEBRO Argentum	48 <b>Cd</b> 112.41 KADÉMBÍ Cadmium	49 <b>In</b> 114.82 INDIUM Indium	50 <b>Sn</b> 118.71 CIN Stannum	51 <b>Sb</b> 121.76 ANTIMON Antimonium	52 <b>Te</b> 127.60 TELUR Tellurium	53 <b>I</b> 126.91 JOD Iodum	54 <b>Xe</b> 131.29 XENON Xenon	55 <b>Cs</b> 132.91 CÉZIJUM Caesium	56 <b>Ba</b> 137.33 BARIUM Barium	57 <b>La</b> 138.91 LANTHAN Lanthanum	58 <b>Ce</b> 140.12 CER Cerium	59 <b>Pr</b> 140.91 PRASEODYM Praseodymium	60 <b>Nd</b> 144.24 NEODYM Neodymium	61 <b>Pm</b> 146.91 PROMÉTIUM Promethium	62 <b>Sm</b> 150.36 SAMARIUM Samarium	63 <b>Eu</b> 151.96 EUROPIUM Europium	64 <b>Gd</b> 157.25 GADOLINIUM Gadolinium	65 <b>Tb</b> 158.93 TERBIUM Terbium	66 <b>Dy</b> 162.50 DYSPROSIUM Dysprosium	67 <b>Ho</b> 164.93 HOLMIUM Holmium	68 <b>Er</b> 167.26 ERBIUM Erbium	69 <b>Tm</b> 168.93 THULIUM Thulium	70 <b>Yb</b> 173.04 YTERBIUM Ytterbium	71 <b>Lu</b> 174.96 LUTECIUM Lutetium
87 <b>Fr</b> 223 FRANCIUM Francium	88 <b>Ra</b> 226 RADIUM Radium	89 <b>Ac</b> 227 AKTINIUM Actinium	104 <b>Ku</b> 261 KURČATOVUM Kurchatovium	105 <b>Ha</b> 262 HANNIBALUM Hahnium	106	107	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="width: 15%;">Prvky</div> <div style="width: 15%;">zřadotvorné silné</div> <div style="width: 15%;">amfoterní slabé</div> <div style="width: 15%;">kyselinotvorné slabé</div> <div style="width: 15%;">kyselinotvorné silné</div> <div style="width: 15%;">inertní</div> <div style="width: 15%;">umělé</div> </div>										81 <b>Tl</b> 204.38 TLAČI Thallium	82 <b>Pb</b> 208.98 OLOV Plumbum	83 <b>Bi</b> 208.98 BISMUT Bismutium	84 <b>Po</b> 209 POLONIUM Polonium	85 <b>At</b> 210 ASTAT Astatium	86 <b>Rn</b> 222 RADON Radon																																																		

* LANTHANOIDY	140,12 58 <b>Ce</b> CER Cerium	140,91 59 <b>Pr</b> PRASEODYM Praseodymium	144,24 60 <b>Nd</b> NEODYM Neodymium	146,91 61 <b>Pm</b> PROMÉTIUM Promethium	150,36 62 <b>Sm</b> SAMARIUM Samarium	151,96 63 <b>Eu</b> EUROPIUM Europium	157,25 64 <b>Gd</b> GADOLINIUM Gadolinium	158,93 65 <b>Tb</b> TERBIUM Terbium	162,50 66 <b>Dy</b> DYSPROSIUM Dysprosium	164,93 67 <b>Ho</b> HOLMIUM Holmium	167,26 68 <b>Er</b> ERBIUM Erbium	168,93 69 <b>Tm</b> THULIUM Thulium	173,04 70 <b>Yb</b> YTERBIUM Ytterbium	174,96 71 <b>Lu</b> LUTECIUM Lutetium
* AKTINOIDY	230,04 90 <b>Th</b> THORIUM Thorium	231,04 91 <b>Pa</b> PROTAKTIUM Protactinium	238,03 92 <b>U</b> URAN Uranium	237,05 93 <b>Np</b> NEPTUNIUM Neptunium	244 94 <b>Pu</b> PLUTONIUM Plutonium	243 95 <b>Am</b> AMEZICIUM Americium	243 96 <b>Cm</b> CURIUM Curium	247 97 <b>Bk</b> BERKELIUM Berkelium	251 98 <b>Cf</b> CALIFORNIUM Californium	251 99 <b>Es</b> EINSTEINIUM Einsteinium	257 100 <b>Fm</b> FERMIUM Fermium	258 101 <b>Md</b> Mendelevium Mendelevium	259 102 <b>No</b> Nobelium Nobelium	259 103 <b>Lr</b> LAWRENCIUM Lawrencium

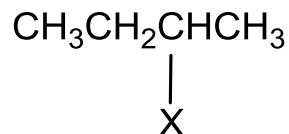




# Halogenderiváty

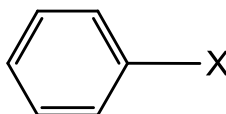
z hlediska posouzení reaktivity je vhodné rozdělit halogenidy podle způsobu vazby - vazby na uhlovodíkový skelet

Halogenidy s halogenem na uhlíku  $sp^3$  hybridním

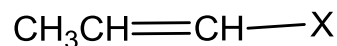


„normálně“ reaktivní

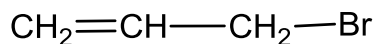
Halogenidy s halogenem na uhlíku  $sp^2$  hybridním



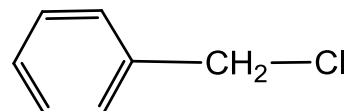
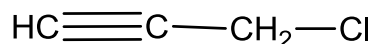
nereaktivní



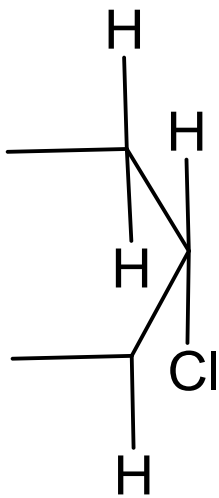
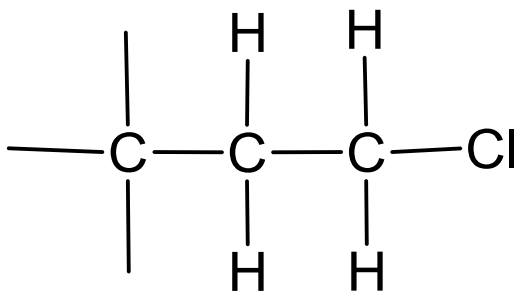
Halogenidy s halogenem na uhlíku  $sp^3$  hybridním v sousedství uhlíku  $sp^2$  nebo  $sp$



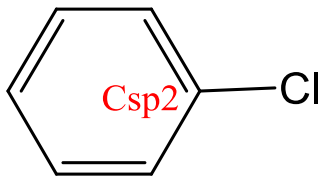
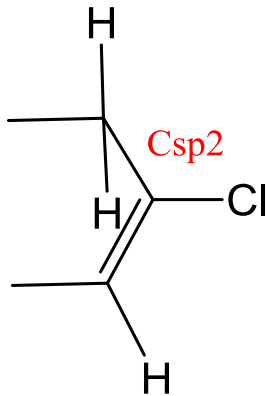
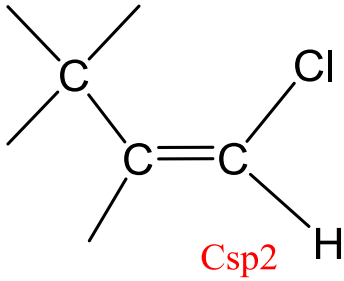
velmi reaktivní



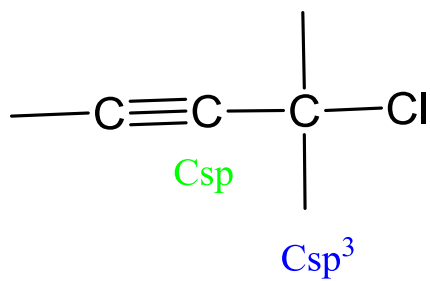
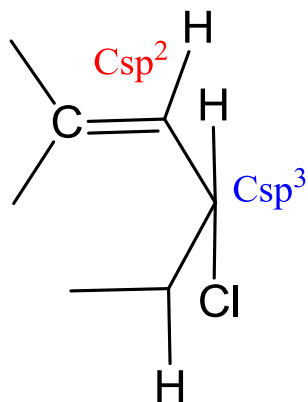
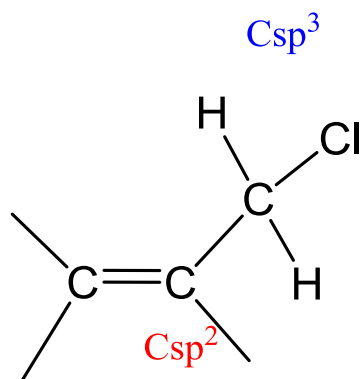
# HALOGENERIVÁTY



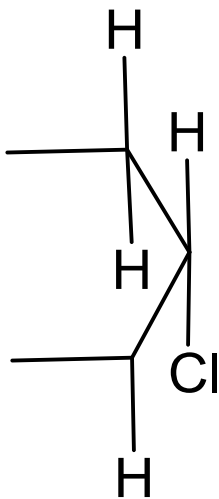
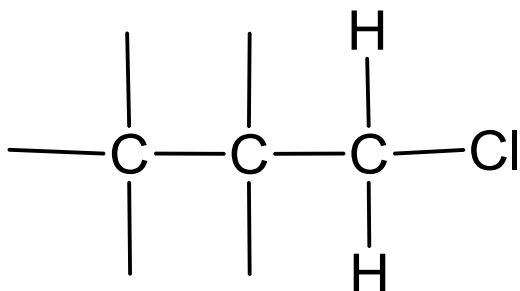
# HALOGENERIVÁTY



# HALOGENERIVÁTY



# HALOGENERIVÁTY



# HALOGENERIVÁTY

	C - F	C - Cl	C - Br	C - I
Dipolový moment [C. m.10 <sup>-30</sup> ]	4,69	4,86	4,56	3,96
Energie vazby [kJ/mol]	447	339	280	221
Polarizovatelnost [10 <sup>24</sup> .cm <sup>-3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	0,81	5,84	8,74	13,95

# Teorie kyselosti a bazicity

- **Arrheniova teorie**
  - kyseliny jsou látky, které ve vodných roztocích odštěpují protony, báze hydroxylové ionty
- **Brønstedova teorie**
  - kyseliny jsou látky schopné odštěpit proton, báze látky proton vázat
- **Lewisova teorie**
  - kyseliny jsou látky koordinačně nevysycené, schopné akceptovat do své struktury elektrony
  - báze naopak látky schopné elektrony poskytovat

# Pearsonova teorie HSAB

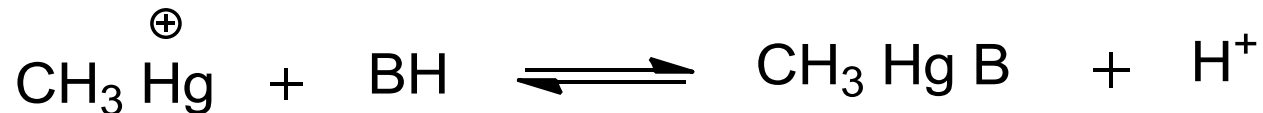
- Pearson postuluje ve své teorii, že každá látka sestává z bazické a kyselé části
- Tvrdé kyseliny reagují přednostně s tvrdými bázemi za vzniku stabilních komplexů a měkké kyseliny s měkkými bázemi
- Komplexy tvrdých kyselin s měkkými bázemi a měkkých kyselin s tvrdými bázemi jsou nestabilní
- Tvrdost a měkkost souvisí s polarizovatelností částic  
Měkké zásady obsahují atom snadno polarizovatelný či snadno oxidovatelný – reaktivita se koreluje s **nukleofilitou**  
Tvrdé zásady jsou látky s těžce oxidovatelnými atomy, obtížně polarizovatelnými – snadno reagují s protonem – korelují s **bazicitou**



# Pearsonova teorie HSAB

- Podobně tvrdé kyseliny jsou molekuly malých rozměrů a vysoce centralizovaným nábojem
- Měkké kyseliny jsou obvykle velkoobjemové struktury s vysokou polarizovatelností (rozptýleným nábojem)

Pro posouzení relativní měkkosti či tvrdosti se využívá rovnovážná reakce:



je-li rovnováha v reakci posunuta doprava, je báze B měkká, naopak při posunuté rovnováze doleva ukazuje interakce s protonem na bázi tvrdou

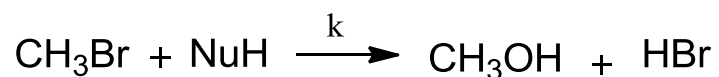
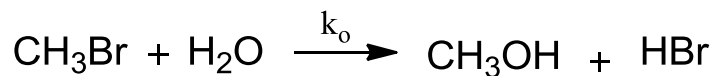
# Přehled některých tvrdých a měkkých bází a kyselin

	ZÁSADY	KYSELINY
TVRDÉ	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HO}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ $\text{ClO}_4^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{ROH}$ , $\text{R}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{RNH}_2$	$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ $\text{AlCl}_3$ , $\text{BF}_3$ , $(\text{RO})_3\text{B}$ $\text{R}_3\text{C}^+$ , $\text{RCO}^+$ , $\text{NC}^+$
MĚKKÉ	$\text{RSH}$ , $\text{RS}^-$ , $\text{R}_2\text{S}$ $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\text{R}_3\text{P}$ , $(\text{RO})_3\text{P}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{RNC}$ , alkeny benzen, $\text{H}^-$ , $\text{R}^-$	$\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}^+$ $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , $\text{BH}_3$ $\text{RS}^+$ , $\text{I}^+$ , $\text{Br}^+$ $\text{I}_2$ , $\text{Br}_2$ chinony, karbeny, kovy

## Porovnání bazicity a nukleofility

Swain – Scott rovnice

$$\log \frac{k}{k_0} = s \cdot n$$



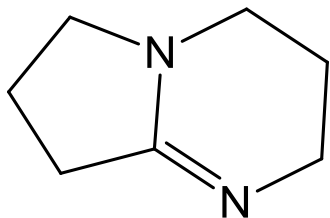
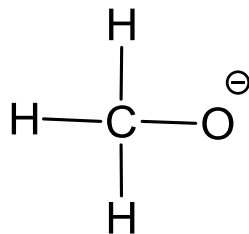
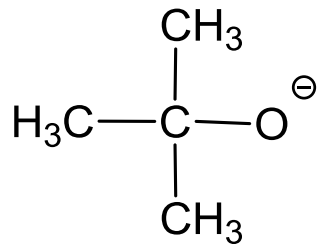
$k$  = rychlostní konstanta pro reakci brommethanu s nukleofilem s nukleofilitou  $n$

$k_0$  = rychlostní konstanta pro reakci brommethanu s vodou [  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0$  ]

$s$  = citlivost substrátu k ataku nukleofilu  
(závisí na strukture, pro brommethan  
 $s = 1$ )

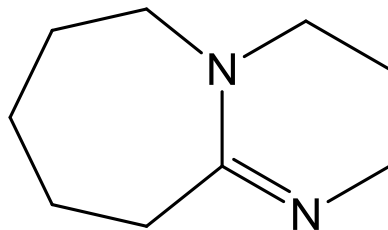
Reagent	Nukleofilita	Bazicita
H <sub>2</sub> O	0,0	0,0
F <sup>-</sup>	2,0	4,9
Cl <sup>-</sup>	3,0	- 3,0
Br <sup>-</sup>	3,8	-6,0
I <sup>-</sup>	5,0	-9,0
HO <sup>-</sup>	4,2	17,5
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,7	6,5
CN <sup>-</sup>	5,1	-9,0
HS <sup>-</sup>	5,1	14,7

# Bazicita



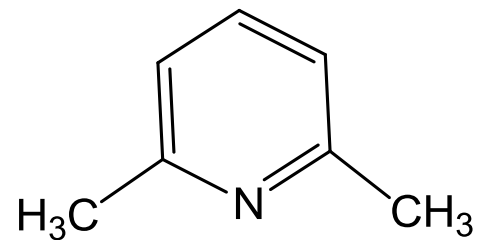
DBN

1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en

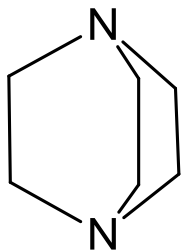


DBU

1,5-diazabicyklo[5.4.0]undecen



2,6-dimethylpyridin



DABCO

1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan