

# Základy organické chemie

Jaromír Literák



# Organizace předmětu

C2700 (přednáška) + C2701 (seminář – řešení příkladů).

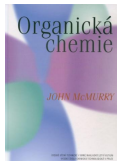
V ISu budou zveřejňovány **prezentace**, **domácí úkoly** a **soupis požadavků ke zkoušce** za každou kapitolu.

Ukončení:

- ▶ C2701 – test min. 50 %
- ▶ C2700 – zkouška bude mít písemnou část (min. 60 %) a krátkou ústní část.

## Doporučená literatura:

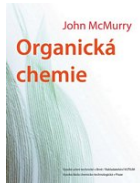
McMurry, John: Organická chemie. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Nakladatelství VUTIUM, 2007.



# Organizace předmětu

## Doporučená literatura:

McMurry, John: Organická chemie. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Nakladatelství VUTIUM, 2015.



Svoboda, Jiří a kol.: Organická chemie I. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005.

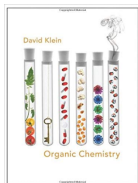


[147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-561-7/pages-pdf/obsah.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-561-7/pages-pdf/obsah.html)

# Organizace předmětu

## Doporučená literatura:

Klein, David: Organic Chemistry. 1. vyd. John Wiley & Sons, 2012.



Literák, Jaromír: Sbíрка řešených příkladů k semináři z organické chemie. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, Munipress 2012.



<https://is.muni.cz/www/literak/C2022.pdf>

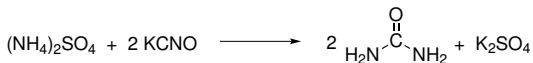
<https://is.muni.cz/www/literak/C3041.pdf>

# Co je organická chemie?

Chemie **sloučenin uhlíku** s výjimkou CO, CO<sub>2</sub>, HCN, uhličitánů a kyseliny uhličitě, karbidů, HCNO a HCNS.

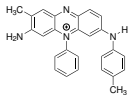
Organická chemie byla historicky chemií látek pocházejících z organismů.

**1828** – **Friedrich Wöhler** připravil z anorganických látek močovinu.

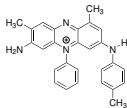


# Co je organická chemie?

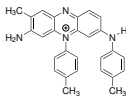
**1856** – William Henry Perkin připravil **mauvein**, první z tzv. anilinových barviv.



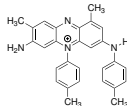
mauvein A



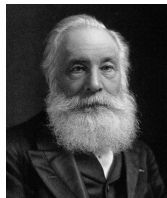
mauvein B



mauvein B2

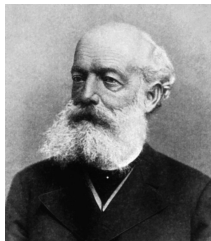


mauvein C

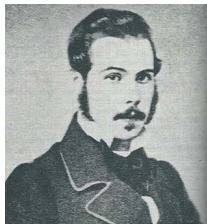


# Co je organická chemie?

**1858** – strukturní teorie organických látek



Friedrich August Kekule



Archibald Scott Couper

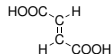
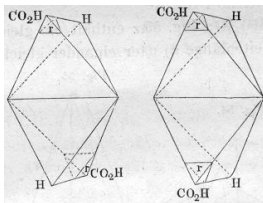
- ▶ Stálá valence určitého typu atomu.
- ▶ Čtyřvazný uhlík.
- ▶ Možnost řetězení atomů uhlíku.
- ▶ Použití čárky pro znázornění vazby mezi atomy.

# Co je organická chemie?

**1864–1866** – Alexandr Michajlovič Butlerov: Úvod do studia organické chemie – rozvinutí strukturní teorie.



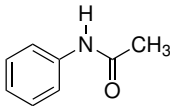
**1874** – Jacobus Henricus van't Hoff – tetraedrická koordinace atomu uhlíku.



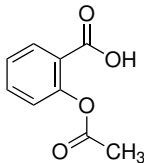


# Co je organická chemie?

**1886** užití **acetanilidu** jako analgetika

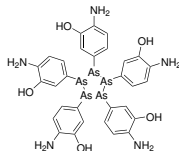
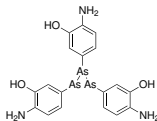
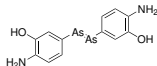


**1899** – patentována **kyselina acetylsalicylová**.

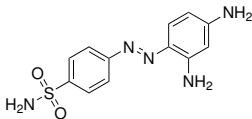


# Co je organická chemie?

**1910** – na trhu se objevuje **salvarsan** (Paul Ehrlich)

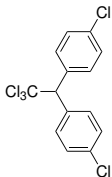


**1932** – antimikrobiální účinky **prontosilu** (Gerhard Domagk).

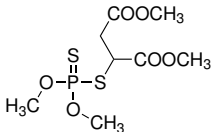


# Co je organická chemie?

**1939** – objev působení **DDT** (Paul Hermann Müller)

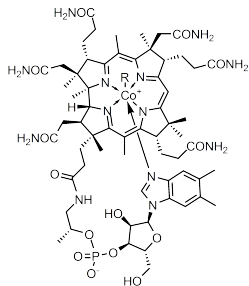


**1939–1949** – objevy pesticidů na bázi **organofosfátů** (Gerhard Schrader).



# Co je organická chemie?

**1973** – laboratorní syntéza **vitaminu B12** (Robert Burns Woodward)



R = 5'-deoxyadenosyl, Me, OH, CN

# Reprezentace molekul vzorci

## Sumární vzorec



2-methylpropan



butan



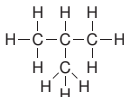
cyklohexan



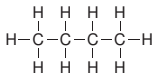
ethanol

## Konstituční vzorec

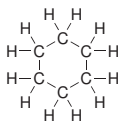
**Konstituce** je způsob, jakým jsou dané atomy tvořící molekulu mezi sebou pospojovány.



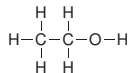
2-methylpropan



butan



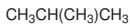
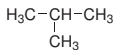
cyklohexan



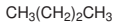
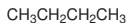
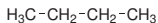
ethanol

# Reprezentace molekul vzorci

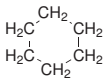
## Racionální vzorec



2-methylpropan



butan

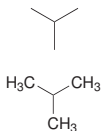


cyklohexan

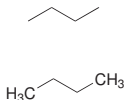


ethanol

## Čárový vzorec



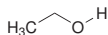
2-methylpropan



butan



cyklohexan



ethanol

# Reprezentace molekul vzorci

**Pozor**, explicitně uvedenému atomu musíme doplnit všechny substituenty!



**Elektronový strukturní vzorec** vyjadřuje uspořádání valenčních elektronů (vazebných i nevazebných) v molekule.

- jednoduchá kovalentní vazba
- = dvojná kovalentní vazba
- ≡ trojná kovalentní vazba
- nebo  $\cdot\cdot$  u symbolu prvku vyjadřuje nevazebný elektronový pár
- $\cdot$  u symbolu prvku vyjadřuje nepárový elektron

Formální náboj atomu vyjadřujeme symbolem  $\oplus$  nebo  $\ominus$  uzavřeným v kroužku.

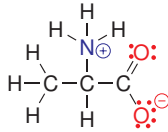
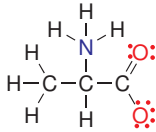
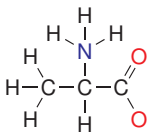
# Reprezentace molekul vzorci

**Oktetové pravidlo** – atomy nepřechodných prvků jsou stabilní se stejným počtem valenčních elektronů jako v atomech vzácných plynů.

**Pozor**, existují molekuly, v nichž atomy porušují oktetové pravidlo (např. meziprodukty reakcí) – molekuly jsou obvykle nestabilní nebo náchylné k přeměně chemickou reakcí.

## Formální náboj atomu

- ▶ Nevazebné elektrony patří atomu, z elektronového páru kovalentní vazby započítáváme polovinu.
- ▶ Součet srovnáme s počtem elektronů, které má neutrální atom daného prvku ve valenční vrstvě (H 1, C 4, N 5 a O 6).





# Úkol č. 1

Za předpokladu, že všechny atomy kromě vodíku mají elektronový oktet, doplňte volné elektronové páry a formální náboje atomů.



Řešení:



# Vaznost atomů v organických látkách

bor	uhlík	dusík	kyslík	fluor
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—B} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—N—} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \ddot{\text{O}} \\ \diagdown \end{array}$	$\text{—F:}$
	$\begin{array}{c} \diagup \\ =\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ =\text{N} \\ \diagdown \end{array}$	$=\ddot{\text{O}}:$	
	$=\text{C}=\text{}$	$\equiv\text{N}$		
	$\equiv\text{C—}$			

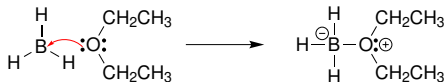
Atom boru má elektronový sextet.

Ve skupinách uplatníme **analogii**:



# Vaznost atomů v organických látkách

Zapojení nevazebného elektronového páru/prázdného orbitalu do dativní kovalentní vazby:



bor	dusík	kyslík	fluor
$\begin{array}{c}   \\ \text{---} \text{B}^{\ominus} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{---} \text{N}^{\oplus} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{---} \text{O}^{\oplus} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{---} \text{F} \\ \text{:} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{=} \\ \text{---} \text{N}^{\oplus} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{=} \\ \text{---} \text{O} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \equiv \\ \text{---} \text{N}^{\oplus} \\ \text{---} \end{array}$		

# Vaznost atomů v organických látkách

Heterolýza kovalentní vazby:



<b>dušík</b>	<b>kyslík</b>	<b>fluor</b>
$\overset{\ominus}{\text{N}}:$	$:\overset{\ominus}{\text{O}}:$	$:\overset{\ominus}{\text{F}}:$
$=\overset{\ominus}{\text{N}}:$		

# Kovalentní vazby v organických látkách

S ohledem na rozložení elektronové hustoty sdílených elektronových párů rozeznáváme  $\sigma$  a  $\pi$  vazbu:

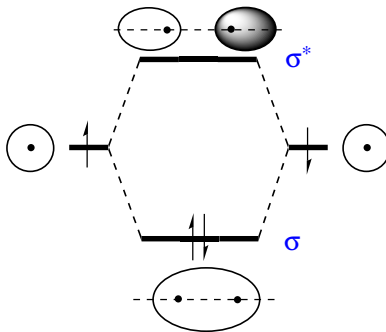
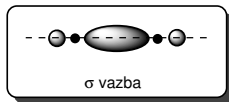


$\sigma$  vazba

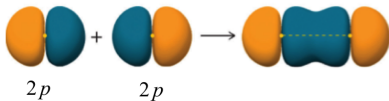
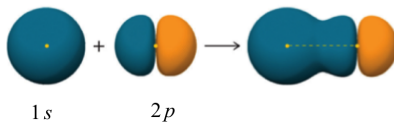
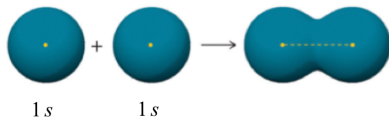


$\pi$  vazba

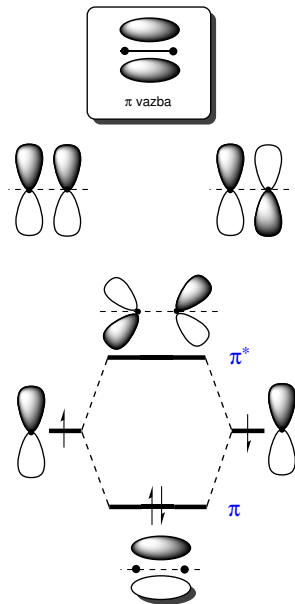
# Vznik $\sigma$ -vazby



# Vznik $\sigma$ -vazby

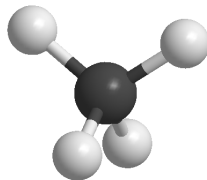
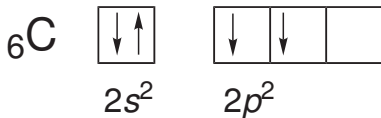


# Vznik $\pi$ -vazby





# Vazebné poměry atomu uhlíku

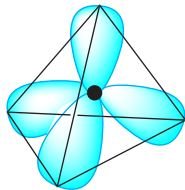
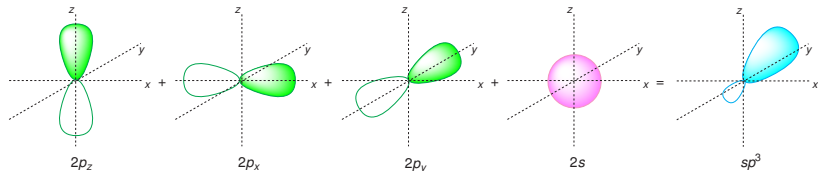


**1931** – **Linus Pauling** rozpracoval teorii **hybridizace**, vysvětlil tvar molekuly methanu.



# Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

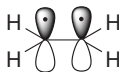
## Hybridizace $sp^3$



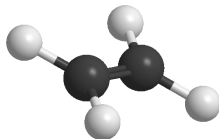
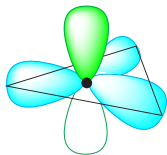
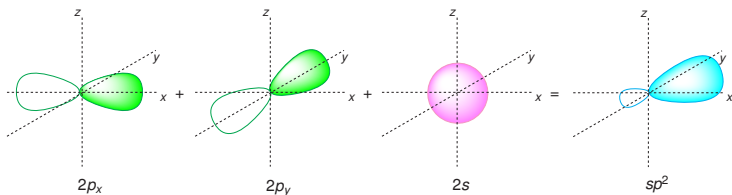
Vazebný úhel je přibližně  **$109,5^\circ$** .

# Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

Dvojná vazba je kombinací jedné  $\sigma$  a jedné  $\pi$  vazby.

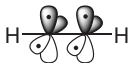


## Hybridizace $sp^2$

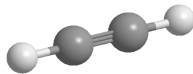
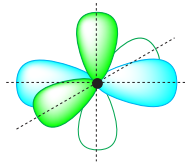
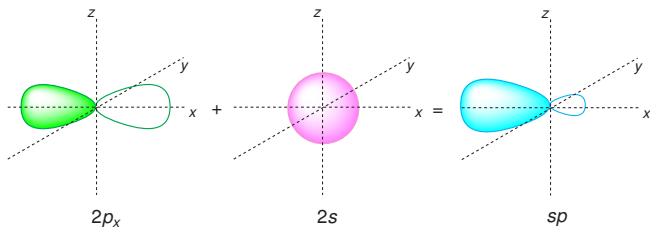


# Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

Trojná vazba je kombinací jedné  $\sigma$  a dvou  $\pi$  vazeb.

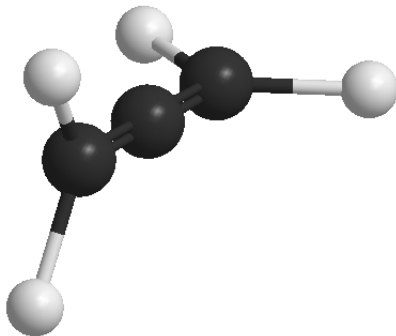
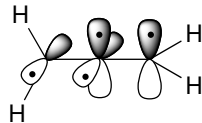
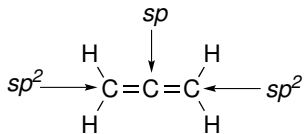


## Hybridizace $sp$



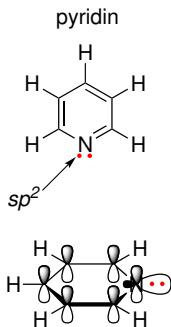
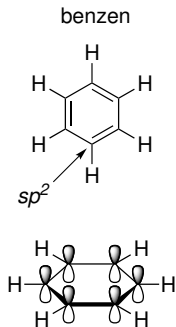
# Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

Allen:



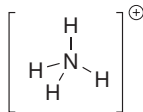
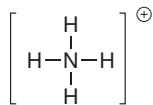
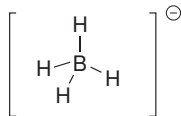
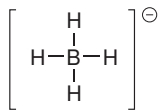
# Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

Úvahy můžeme rozšířit na další prvky, kdy místo vazebného elektronového páru nalezneme **nevazebný elektronový pár**.



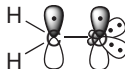
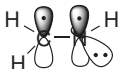
# Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

## Hybridizace $sp^3$

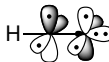
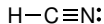
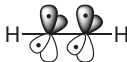


# Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

## Hybridizace $sp^2$



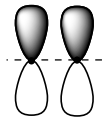
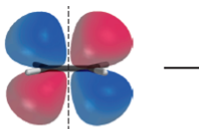
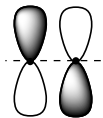
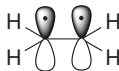
## Hybridizace $sp$





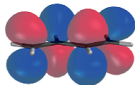
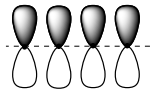
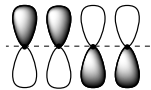
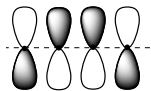
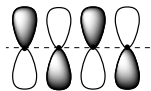
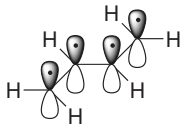
# Konjugace

## Ethen

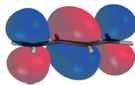


# Konjugace

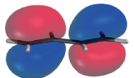
## Buta-1,3-dien



—



—



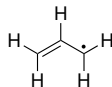
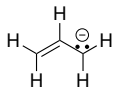
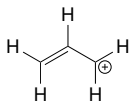
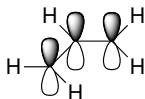
↑↓



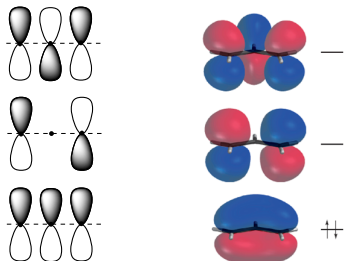
↑↓

# Konjugace

## Allylový systém – kation, anion a radikál

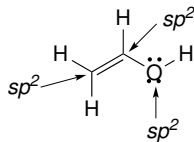
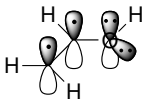
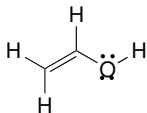


## Allylový kation:

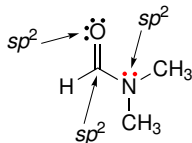
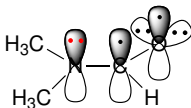
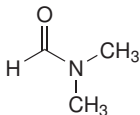


# Konjugace

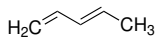
## Allylový systém – vinylalkohol



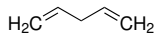
Pozor na hybridizaci atomu s volným elektronovým párem vedle  $\pi$  vazeb!  
Allylový systém – amid



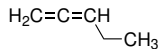
## Příklad č. 2



konjugované  $\pi$ -vazby

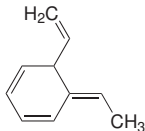


izolované  $\pi$ -vazby

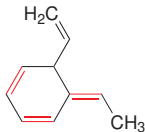


kumulované  $\pi$ -vazby

Identifikujte dvojné vazby, které jsou v konjugaci.



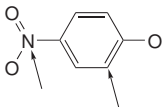
**Řešení:**



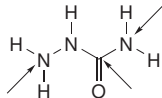
## Příklad č. 3

Za předpokladu, že všechny atomy kromě vodíku mají elektronový oktet, doplňte volné elektronové páry a formální náboje atomů. Určete, které volné elektronové páry jsou v konjugaci s násobnými vazbami. Pokuste se odhadnout hybridizaci označených atomů.

a)

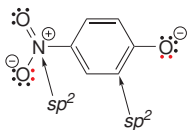


b)

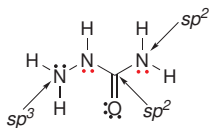


**Řešení:**

a)



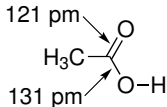
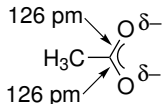
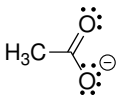
b)



# Rezonanční vzorce

Klasické elektronové vzorce často **selhávají** při popisu vlastností **konjugovaných  $\pi$ -systémů**.

Acetátový anion:



## 1931–1933 – Linus Pauling

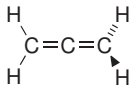
Pomůckou je použití **rezonančních (mezomerních) vzorců**, které odvodíme posuny elektronů v rámci konjugovaného  $\pi$ -systému.

Skutečné vlastnosti konjugovaného  $\pi$ -systému získáme jako **vážený průměr (hybrid)** více rezonančních vzorců.

# Rezonanční vzorce

## Pravidla pro psaní a použití rezonančních vzorců:

- ▶ Rezonanční struktury se oddělují jednoduchou oboustrannou šipkou  $\leftrightarrow$ .
- ▶ Posuny se týkají jen elektronů v **konjugovaných**  $\pi$  vazbách a  $p$  orbitalech. Nedochozí k přerušení  $\sigma$  vazeb.
- ▶ Musí docházet k překryvu  $\pi$  a  $p$  orbitalů. Např. v allenu jsou  $\pi$  vazby na sebe kolmé a nejsou v konjugaci:

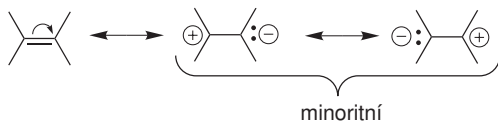


- ▶ Hybrid je stabilnější než všechny rezonanční struktury, ze kterých se skládá.

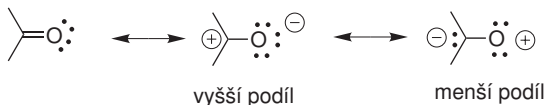


# Rezonanční vzorce

- ▶ Vznik oddělených nábojů snižuje příspěvek k výslednému hybridu.

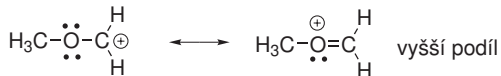


- ▶ Větší váhu mají struktury, ve kterých je záporný náboj lokalizován na elektronegativnějším atomu a kladný náboj na elektropozitivnějším atomu.



# Rezonanční vzorce

- ▶ Rezonanční struktura, ve které mají všechny atomy **elektronový oktet**, mají větší váhu než struktury s elektronovým sextetem.

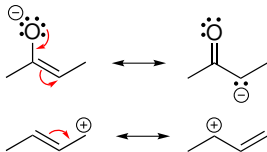


- ▶ Delokalizace elektronu ve větším  $\pi$  orbitalu znamená snížení energie a zvýšení stability, **počet možných rezonančních struktur je přímo úměrný velikosti  $\pi$ -systému**. Proto čím více rezonančních struktur napíšeme, tím by měla být částice stabilnější.

# Rezonanční vzorce

V organických molekulách se setkáme s několika základními „vzory“ pohybu elektronových párů:

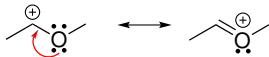
## Allylový systém



## Polarizace $\pi$ vazby



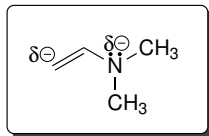
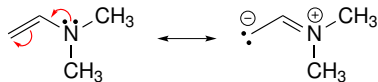
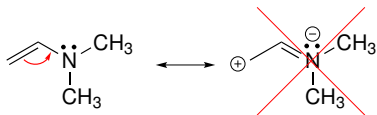
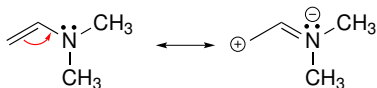
## Elektronový pár vedle prázdného $p$ orbitalu



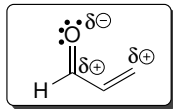
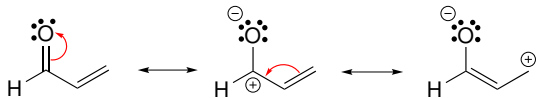
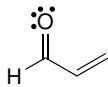
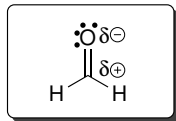
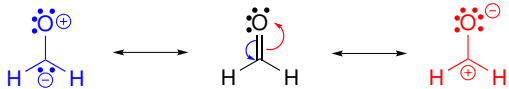
## Cyklický $\pi$ systém



# Uplatnění rezonančních vzorců



# Uplatnění rezonančních vzorců

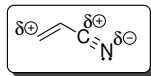
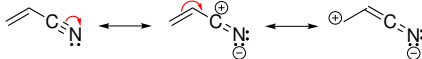
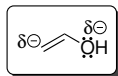
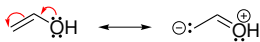


## Příklad č. 4

Napište relevantní rezonanční vzorce vinylalkoholu a akrylonitrilu a určete, na kterých atomech v rámci  $\pi$ -systému dochází ke vzniku parciálního kladného a záporného náboje.



**Řešení:**





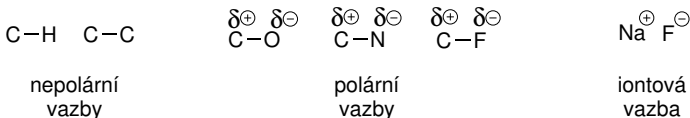


# Polarita a polarizovatelnost vazeb

**Nepolární vazba:** rozdíl elektronegativit  $< 0,4$

**Polární vazba:** rozdíl elektronegativit  $0,4-1,7$

**Iontová vazba:** rozdíl elektronegativit  $> 1,7$



## Dipólový moment

$$\mu = r \cdot q \quad [\text{C cm}]$$

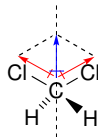
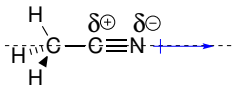
Praktičtější je vyjadřovat velikost dipólového momentu jednotkou debey ( $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ C cm}$ )

Znázorňování orientace dipólového momentu.

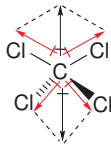
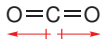


# Polarita a polarizovatelnost vazeb

Dipólový moment je **vektorová veličina**.



V nepolární molekule mohou být polární vazby:

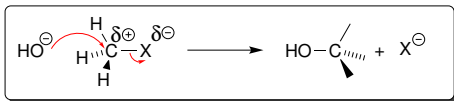
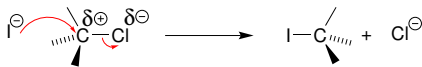


# Polarita a polarizovatelnost vazeb

**Polarita vazby** je důsledkem trvalé deformace rozložení elektronové hustoty.

**Polarizovatelnost** vyjadřuje, jak snadno vlivem vnějšího elektrického pole dojde k deformaci elektronové hustoty (a vzniku např. indukovaného dipólu).

**Polarizovatelnost** souvisí se **snadností heterolýzy vazby**.



roste polarita vazby C-X



roste polarizovatelnost vazby C-X

roste reaktivita vazby C-X

# Indukční a mezomerní efekt

**Indukční efekt** – deformace rozložení elektronové hustoty  $\sigma$  vazeb.

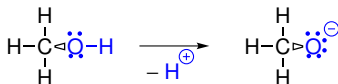
Efekt rychle slábne s počtem vazeb!



I+ efekt



I- efekt

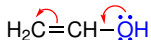


I- efekt

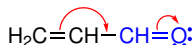
I+ efekt

**Mezomerní efekt** – deformace rozložení elektronové hustoty  $\pi$  vazeb.

Elektronová hustota v  $\pi$  vazbách je polarizovatelnější než v  $\sigma$  vazbách!

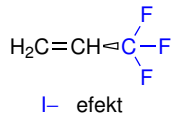
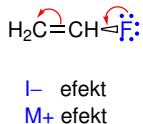
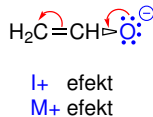
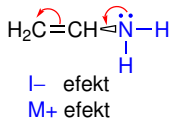


M+ efekt



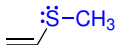
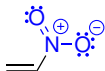
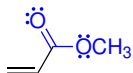
M- efekt

# Indukční a mezomerní efekt



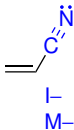
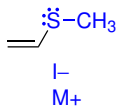
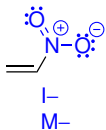
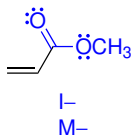
## Příklad č. 5

Určete, jakým efektem (indukční a mezomerní) působí modře označené skupiny na zbytek molekuly.

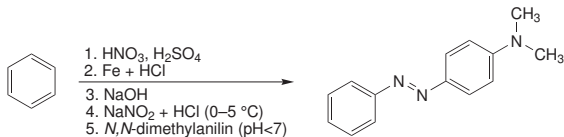


# Příklad č. 5

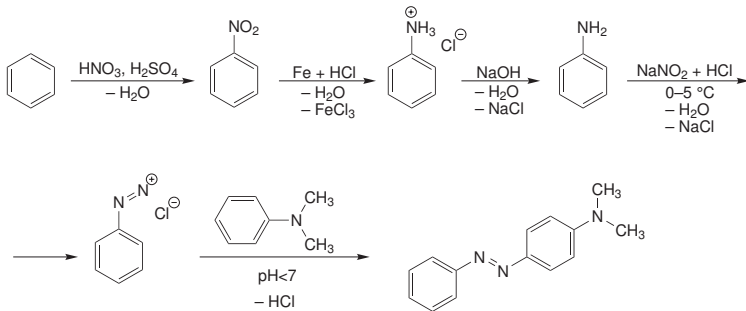
Řešení:



# Zápis organických reakcí



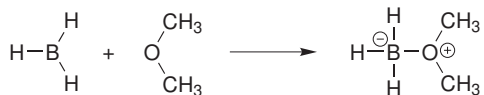
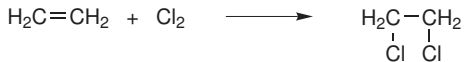
Což prakticky znamená:



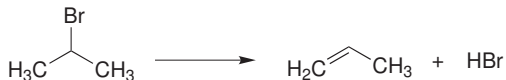


# Klasifikace organických reakcí

**1. Adice** – dochází ke spojení molekul.



**2. Eliminace** – opak adice, dochází k rozštěpení molekuly.

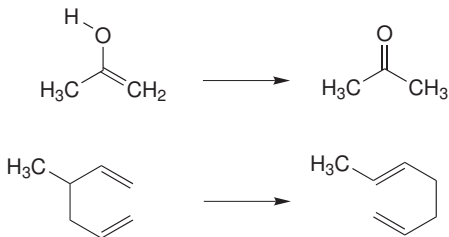


# Klasifikace organických reakcí

**3. Substitute** – počet molekul na jedné a druhé straně rovnice je stejný, jen dochází k výměně atomu nebo skupiny atomů v jedné molekule za jiný atom nebo skupinu atomů.



**4. Přesmyk** – dochází pouze k přeskupení vazeb v rámci molekuly, produkt reakce je konstitučním izomerem výchozí látky.



# Klasifikace organických reakcí

**Kondenzace** – reakce, při které se spojují molekuly do větší molekuly za současného odštěpení další malé molekuly, například  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ...

## Reakční mechanismus

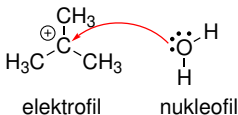
Podrobný popis souslednosti všech meziproduktů reakce včetně způsobu jejich vzájemné přeměny.

Navržení reakčního mechanismu je výsledkem **experimentálního zkoumání** průběhu dané reakce nejrůznějšími metodami a na základě analogie s podobnými reakcemi.

Reakce probíhající **polárním mechanismem** zahrnují polární molekuly a ionty a obvykle dochází k heterolýze kovalentních vazeb nebo kovalentní vazby vznikají tak, že částečně nebo úplně záporně nabitý atom dodává elektronový pár do vazby s atomem, který je částečně nebo úplně kladně nabitý.



# Klasifikace organických reakcí



**Nukleofil (Nu)** – molekula nebo atom, který je částečně nebo úplně záporně nabitý a vyhledává atomy kladně nabité.

V průběhu reakce nukleofil přispívá do tvorby kovalentní vazby s kladně nabitým atomem elektronovým párem (nevazebným elektronovým párem nebo elektronovým párem vazby  $\pi$  nebo  $\sigma$ ).

**Elektrofil (E)** – molekula nebo atom, který nese částečný nebo úplný kladný náboj nebo která nemá elektronový oktet, a která během reakce vyhledává atomy, které jsou nukleofilní.

Činidlo	Nenabité	Nabité
elektrofil	$\text{AlCl}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}^+$ (jako $\text{H}_3\text{O}^+$ ), $\text{Cl}^+$ , $\text{NO}_2^+$ , $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
nukleofil	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$	$\text{OH}^-$ , $\text{NH}_2^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$

# Zápis organických reakcí

Ke znázornění pohybu elektronů a elektronových párů používáme **zahnutých šipek**.



Pohyb jednoho elektronu

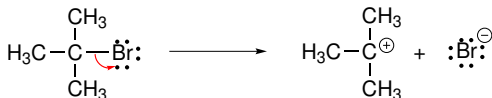


Pohyb elektronového páru

## Homolýza vazby



## Heterolýza vazby

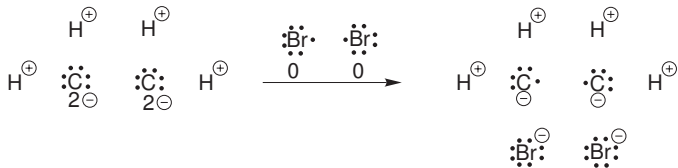


# Oxidace a redukce

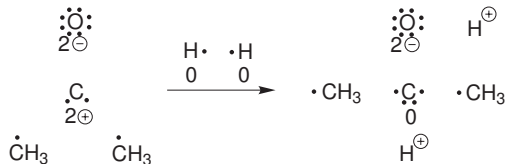
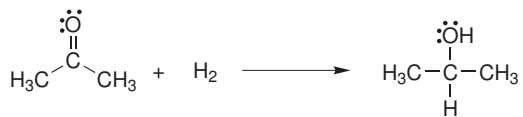
**Oxidační číslo** atomu ve sloučenině je náboj, který by tento atom nesl v případě, že bychom provedli štěpení všech kovalentních vazeb z tohoto atomu vycházejících s ohledem na polaritu vazby.

V případě různých atomů bychom provedli heterolytické štěpení, které musí respektovat **elektronegativity atomů**.

V případě stejných atomů dělíme vazebné elektronové páry symetricky.

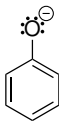


# Oxidace a redukce

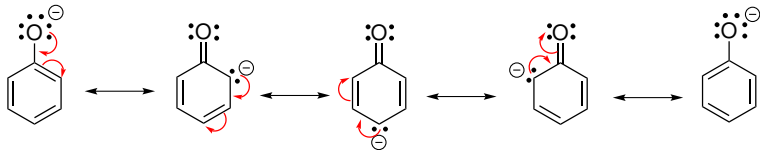


## Příklad č. 6

Napište rezonanční vzorce fenolátového aniontu:



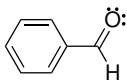
**Řešení:**



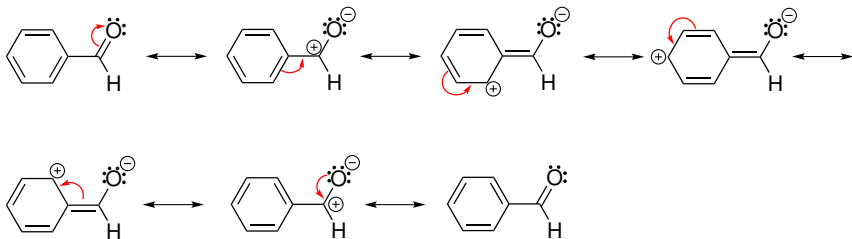


# Příklad č. 7

Napište rezonanční vzorce benzaldehydu:

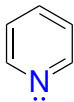


**Řešení:**

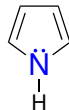


# Příklad č. 8

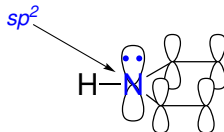
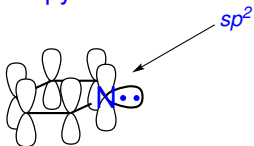
Napište rezonanční vzorce pyrrolu a pyridinu:



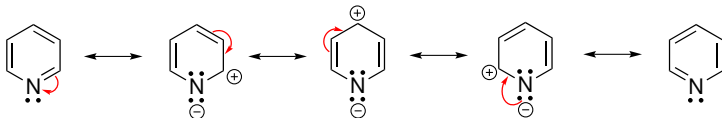
pyridin



pyrrol

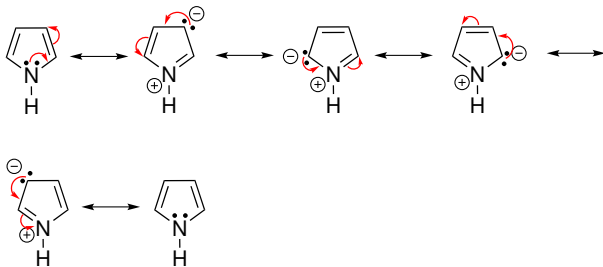


**Řešení:**



# Příklad č. 8

Řešení:



**100% ORGANIC**