

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.

Ukázka **požadavků ke zkoušce**:

Ke zkoušce mohou bez obav přistoupit tehdy, když:

1.

- Dokáží vysvětlit význam termínu *konstituce* v organické chemii.
- Znájm podstatu oktetového pravidla a s využitím tohoto pravidla jsem schopná/y vytvořit z konstitučního vzorce elektronový vzorec (doplnit atomům nevazebné elektronové páry a formální náboje).
- Dokáží charakterizovat vlastnosti a vznik π -vazby.
- Z vazebných poměrů atomu (počet jednoduchých, dvojných a trojných vazeb spolu s možnou konjugací) jsem schopný/á odhadnout hybridizaci/způsob koordinace atomu a tvar jednoduchých organických molekul.
- Dokáží poznat systém konjugovaný π -vazeb, elektronových párů nebo prázdných p orbitalů (které vazby/elektronové páry/orbitaly jsou v konjugaci).
- Dokáží odvodit relevantní rezonanční struktury a s jejich pomocí popsat rozložení elektronové hustoty v konjugovaném π -systému.
- Dokáží rozpoznat allylový systém v amidové skupině a dokáží popsat důsledky částečně dvojného charakteru vazby C-N v amidu (vlastnosti peptidové vazby).
- Dokáží posoudit polaritu σ -vazby na základě rozdílu elektronegativity

Organizace předmětu

Ukončení:

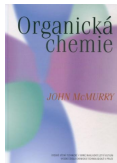
- C2701 – test min. 50 %
- C2700 – zkouška bude pouze písemná (min. 60 %).

Citace z předmětové ankety JS 2020:

„... náročný, ale zvládnutelný...“

Doporučená literatura:

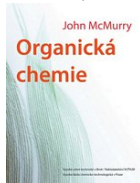
McMurry, John: Organická chemie. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Nakladatelství VUTIUM, 2007.



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.

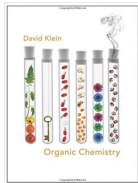


147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-561-7/pages-pdf/obsah.html

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>

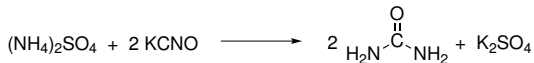
<https://is.muni.cz/www/literak/C3041.pdf>

Co je organická chemie?

Chemie **sloučenin uhlíku** s výjimkou CO, CO₂, HCN, uhličitánů a kyseliny uhličitě, karbidů, HCNO a HCNS.

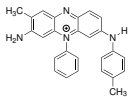
Organická chemie byla historicky chemií látek pocházejících z organismů.

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

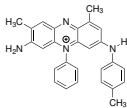


Co je organická chemie?

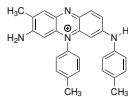
1856 – William Henry Perkin připravil **mauvein**, první z tzv. anilínových barviv.



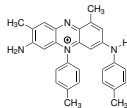
mauvein A



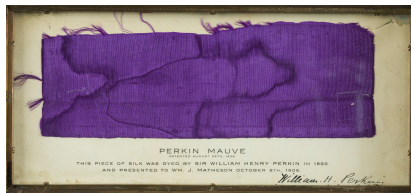
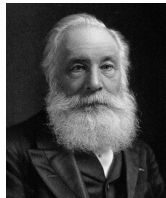
mauvein B



mauvein B2



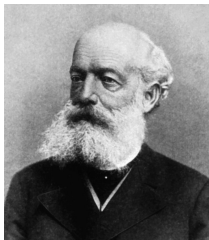
mauvein C



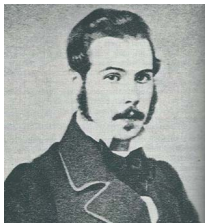
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4330143>

Co je organická chemie?

1858 – strukturní teorie organických látek



Friedrich August Kekule



Archibald Scott Couper

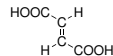
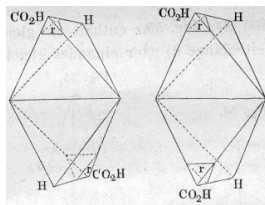
- Stálá valence určitého typu atomu.
- Čtyřvazný uhlík.
- Možnost řetězení atomů uhlíku.
- Použití čárky pro znázornění vazby mezi atomy.

Co je organická chemie?

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

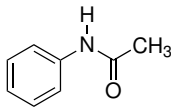


1874 – Jacobus Henricus van't Hoff – tetraedrická koordinace atomu uhlíku.

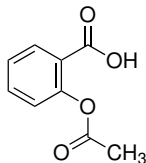


Co je organická chemie?

1886 užití **acetanilidu** jako analgetika

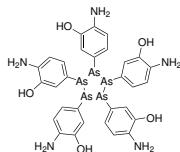
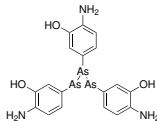
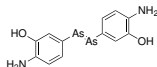


1899 – patentována **kyselina acetylsalicylová**.

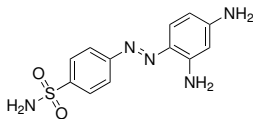


Co je organická chemie?

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

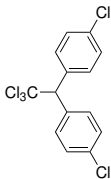


1932 – antimikrobiální účinky **prontosilu** (Gerhard Domagk).

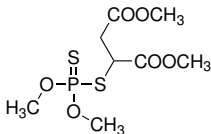


Co je organická chemie?

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

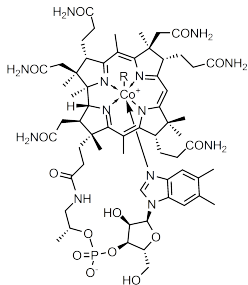


1939–1949 – objevy pesticidů na bázi **organofosfátů** (Gerhard Schrader).



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



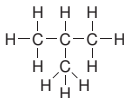
cyklohexan



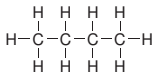
ethanol

Konstituční vzorec

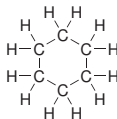
Konstituce je způsob, jakým jsou dané atomy tvořící molekulu mezi sebou pospojovány.



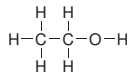
2-methylpropan



butan



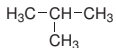
cyklohexan



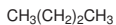
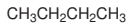
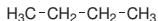
ethanol

Reprezentace molekul vzorci

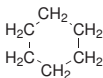
Racionální vzorec



2-methylpropan



butan

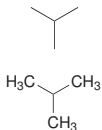


cyklohexan

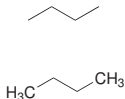


ethanol

Čárový vzorec



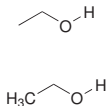
2-methylpropan



butan



cyklohexan



ethanol

Reprezentace molekul vzorci

Pozor, explicitně uvedenému atomu musíme doplnit všechny substituenty!



Elektronový strukturální 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.

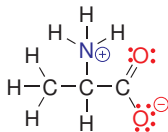
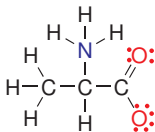
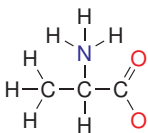
Reprezentace molekul vzorci

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
				
				
				
				

Atom boru má elektronový sextet.

Ve skupinách uplatníme **analogii**:



Vaznost atomů v organických látkách

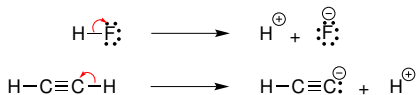
Zapojení nevazebného elektronového páru/prázdného orbitalu do **dativní kovalentní** vazby:



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

Vaznost atomů v organických látkách

Heterolýza kovalentní vazby:



dušík	kyslík	fluor
$\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-$	$-\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$	$\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}$
$=\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}$		

Kovalentní vazby v organických látkách

S ohledem na rozložení elektronové hustoty sdílených elektronových párů rozeznáváme σ a π vazbu:

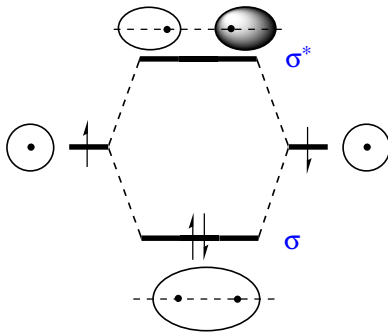
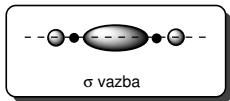


σ vazba

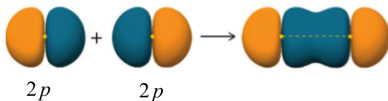
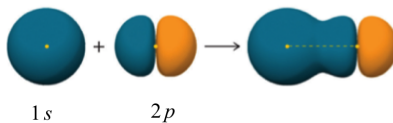
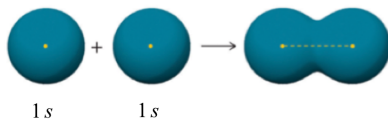


π vazba

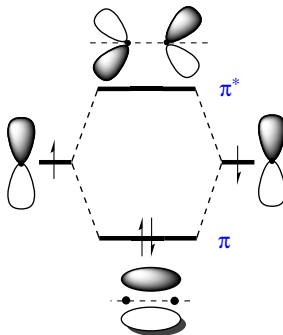
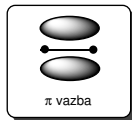
Vznik σ -vazby



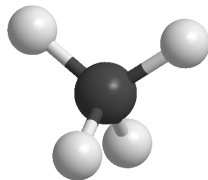
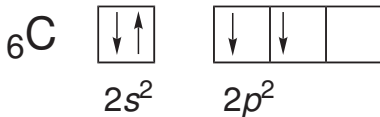
Vznik σ -vazby



Vznik π -vazby



Vazebné poměry atomu uhlíku

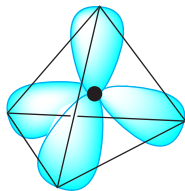
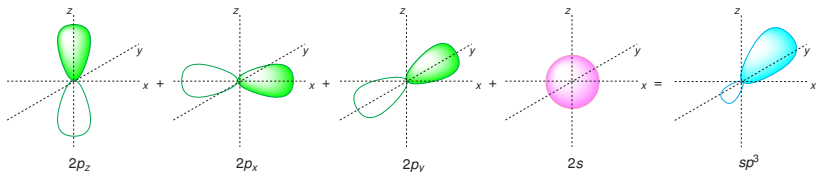


1931 – **Linus Pauling** rozpracoval teorii **hybridizace**, vysvětlil tvar molekuly methanu.



Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

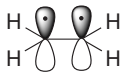
Hybridizace sp^3



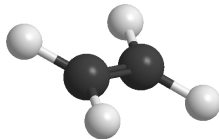
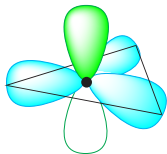
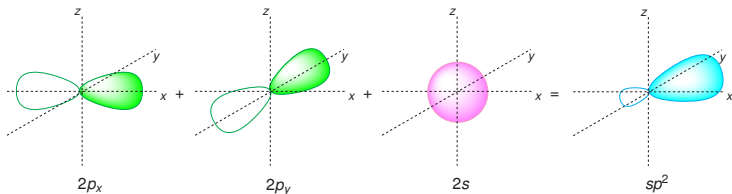
Vazebný úhel je přibližně **109,5°**.

Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

Dvojná vazba je kombinací jedné σ a jedné π vazby.

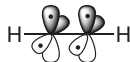


Hybridizace sp^2

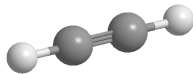
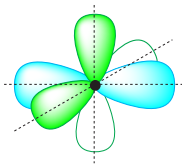
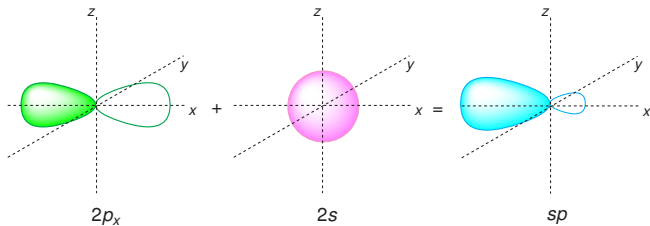


Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

Trojná vazba je kombinací jedné σ a dvou π vazeb.

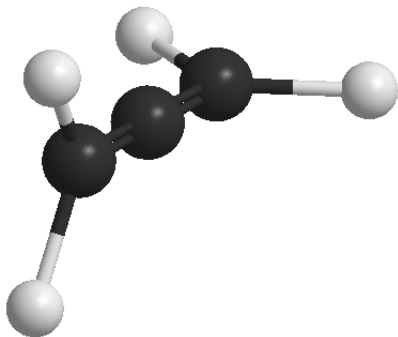
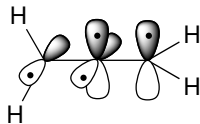
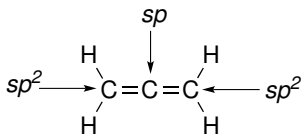


Hybridizace sp



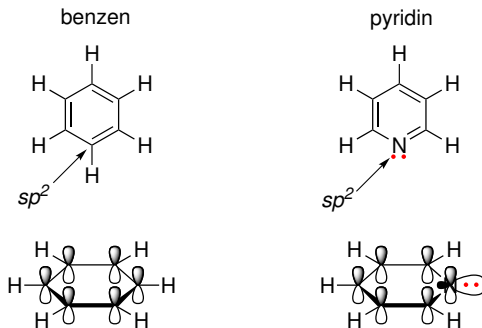
Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

Allen:



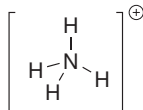
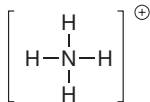
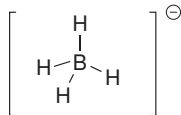
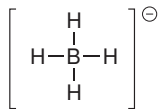
Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

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



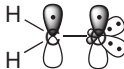
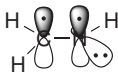
Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

Hybridizace sp^3

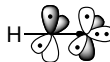
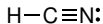


Popis vazebných poměrů pomocí hybridizace

Hybridizace sp^2

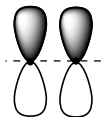
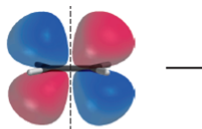
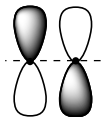
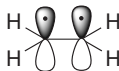


Hybridizace sp



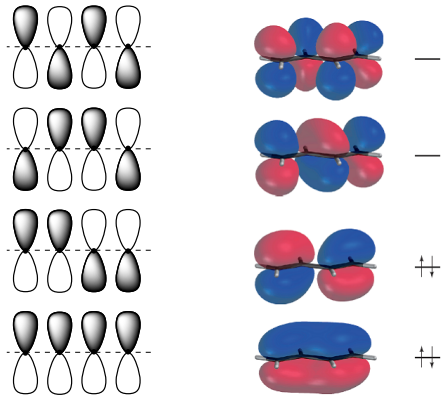
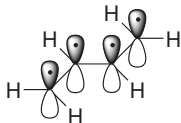
Konjugace

Ethen



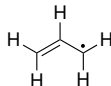
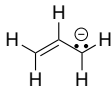
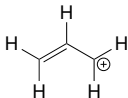
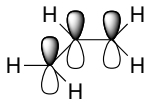
Konjugace

Buta-1,3-dien

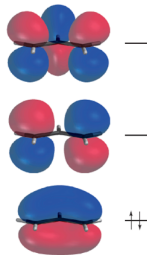
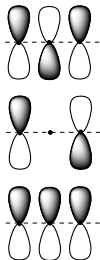


Konjugace

Allylový systém – kation, anion a radikál

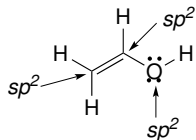
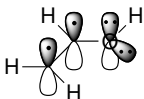
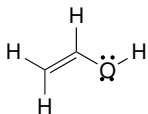


Allylový kation:

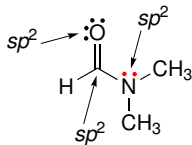
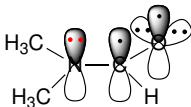
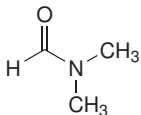


Konjugace

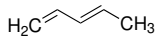
Allylový systém – vinylalkohol



Pozor na hybridizaci atomu s volným elektronovým párem vedle π vazeb!
Allylový systém – amid



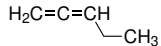
Příklad č. 2



konjugované π -vazby

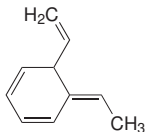


izolované π -vazby



kumulované π -vazby

Identifikujte dvojné vazby, které jsou v konjugaci.

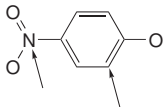


Řešení:

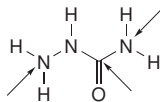
Příklad č. 3

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)

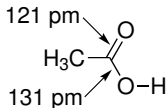
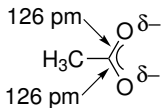
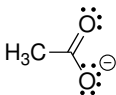


Řešení:

Rezonanční vzorce

Klasické elektronové vzorce často **selhávají** při popisu vlastností **konjugovaných π -systémů**.

Acetátový anion:



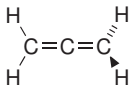
1931–1933 – Linus Pauling

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

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

Pravidla pro psaní a použití rezonančních vzorců:

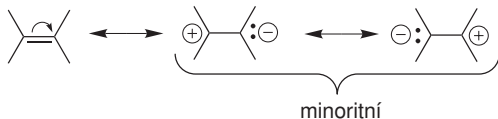
- Rezonanční struktury se oddělují jednoduchou oboustrannou šipkou \leftrightarrow .
- Posuny se týkají jen elektronů v **konjugovaných** π vazbách a p orbitalech. Nedochozí k přerušení σ vazeb.
- Musí docházet k překryvu π a p orbitalů. Např. v allenu jsou π vazby na sebe kolmé a nejsou v konjugaci:



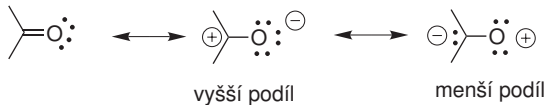
- Hybrid je stabilnější než všechny rezonanční struktury, ze kterých se skládá.

Rezonanční vzorce

- Vznik oddělených nábojů snižuje příspěvek k výslednému hybridu.

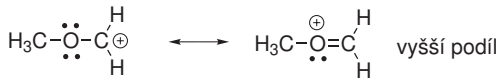


- Větší váhu mají struktury, ve kterých je záporný náboj lokalizován na elektronegativnějším atomu a kladný náboj na elektropozitivnějším atomu.



Rezonanční vzorce

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

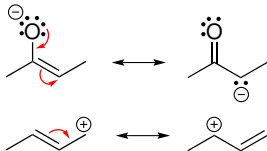


- Delokalizace elektronu ve větším π orbitalu znamená snížení energie a zvýšení stability, **počet možných rezonančních struktur je přímo úměrný velikosti π -systému**. Proto čím více rezonančních struktur napíšeme, tím by měla být částice stabilnější.

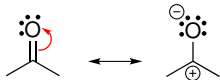
Rezonanční vzorce

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

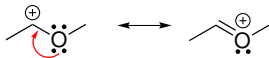
Allylový systém



Polarizace π vazby



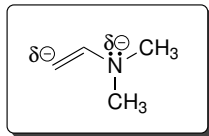
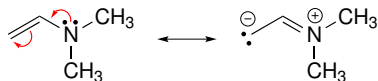
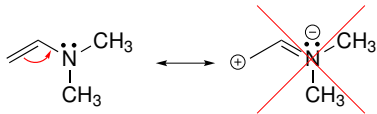
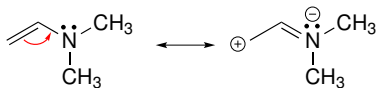
Elektronový pár vedle prázdného p orbitalu



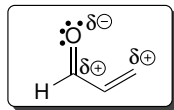
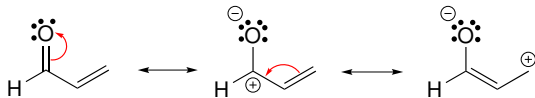
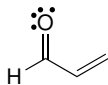
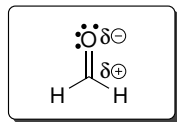
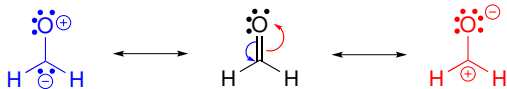
Cyklický π systém



Uplatnění rezonančních vzorců



Uplatnění rezonančních vzorců



Příklad č. 4

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



Řešení:

Polarita a polarizovatelnost vazeb

Několik škál elektronegativit.

Linus Pauling:

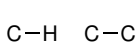
H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
						Br 2,8	
						I 2,5	

Polarita a polarizovatelnost vazeb

Nepolární vazba: rozdíl elektronegativit $< 0,4$

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

Iontová vazba: rozdíl elektronegativit $> 1,7$



nepolární
vazby



polární
vazby



iontová
vazba

Dipólový moment

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

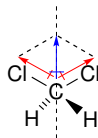
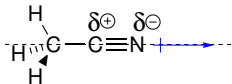
Praktičtější je vyjadřovat velikost dipólového momentu jednotkou debey
($1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ C cm}$)

Znázorňování orientace dipólového momentu.

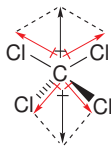
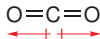


Polarita a polarizovatelnost vazeb

Dipólový moment je **vektorová veličina**.



V nepolární molekule mohou být polární vazby:

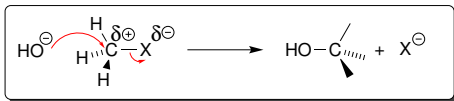
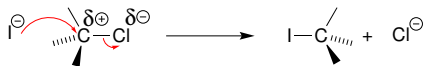


Polarita a polarizovatelnost vazeb

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 σ vazeb.

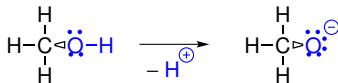
Efekt rychle slábne s počtem vazeb!



I+ efekt



I- efekt

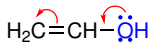


I- efekt

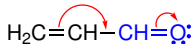
I+ efekt

Mezomerní efekt – deformace rozložení elektronové hustoty π vazeb.

Elektronová hustota v π vazbách je polarizovatelnější než v σ vazbách!

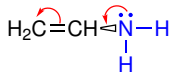


M+ efekt

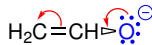


M- efekt

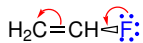
Indukční a mezomerní efekt



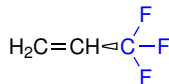
I- efekt
M+ efekt



I+ efekt
M+ efekt



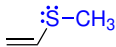
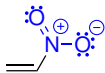
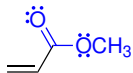
I- efekt
M+ efekt



I- efekt

Příklad č. 5

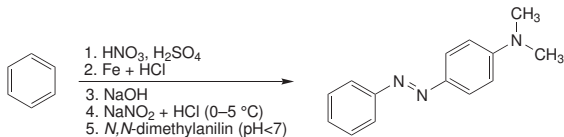
Určete, jakým efektem (indukční a mezomerní) působí modře označené skupiny na zbytek molekuly.



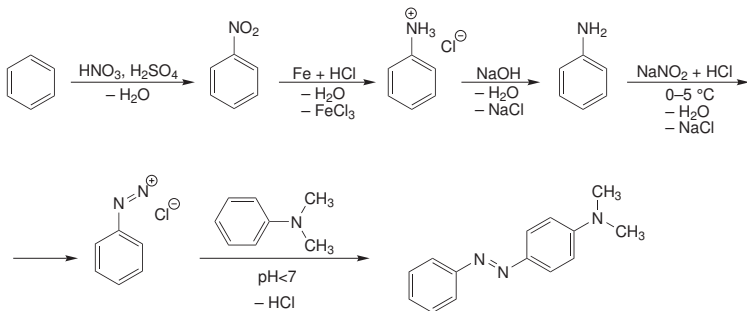
Příklad č. 5

Řešení:

Zápis organických reakcí

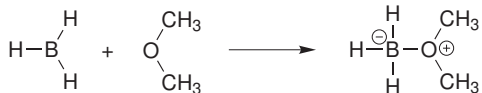
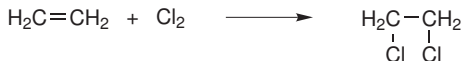


Což prakticky znamená:

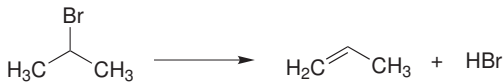


Klasifikace organických reakcí

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



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

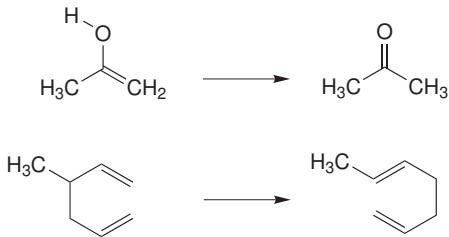


Klasifikace organických reakcí

3. Substituce – 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

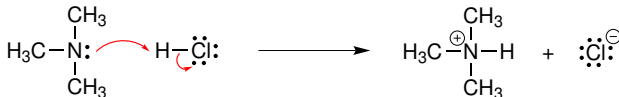
Kondenzace – reakce, při které se spojují molekuly do větší molekuly za současného odštěpení další malé molekuly, například H_2O , NH_3 , HCl . . .

Reakční mechanismus

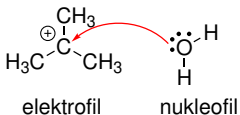
Podrobný popis souslednosti všech meziproductů reakce včetně způsobu jejich vzájemné přeměny.

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 nabitě.

V průběhu reakce nukleofil přispívá do tvorby kovalentní vazby s kladně nabitým atomem elektronovým párem (nevazebným elektronovým párem nebo elektronovým párem vazby π nebo σ).

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	Nenabitě	Nabitě
elektrofil	AlCl_3 , H_2SO_4	H^+ (jako H_3O^+), Cl^+ , NO_2^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
nukleofil	H_2O , NH_3	OH^- , NH_2^- , Br^- , I^-

Zápis organických reakcí

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

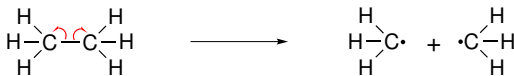


Pohyb jednoho elektronu

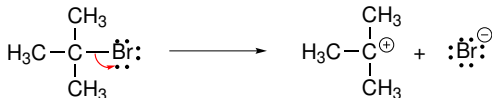


Pohyb elektronového páru

Homolýza vazby



Heterolýza vazby

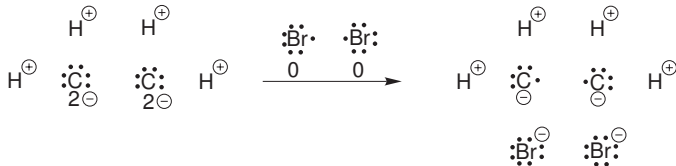
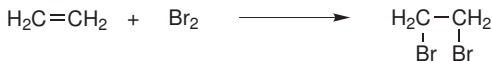


Oxidace a redukce

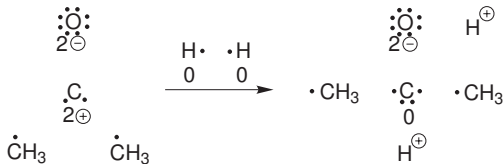
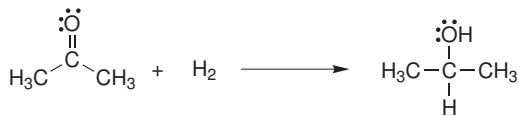
Oxidační číslo atomu ve sloučenině je náboj, který by tento atom nesl v případě, že bychom provedli štěpení všech kovalentních vazeb z tohoto atomu vycházejících s ohledem na polaritu vazby.

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

V případě stejných atomů dělíme vazebné elektronové páry symetricky.

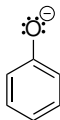


Oxidace a redukce



Příklad č. 6

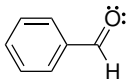
Napište rezonanční vzorce fenolátového aniontu:



Řešení:

Příklad č. 7

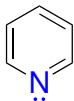
Napište rezonanční vzorce benzaldehydu:



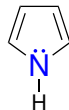
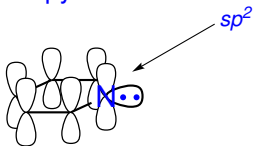
Řešení:

Příklad č. 8

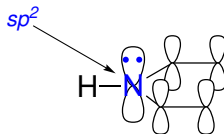
Napište rezonanční vzorce pyrrolu a pyridinu:



pyridin



pyrrol



Příklad č. 8

Řešení:

100% ORGANIC