

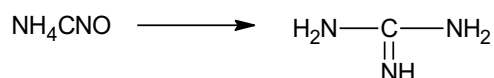
ORGANICKÁ CHEMIE

OSNOVA:

- 1) ÚVOD + VLASTNOSTI ORGANICKÝCH SLOUČENIN
- 2) ZDROJE ORGANICKÝCH SLOUČENIN
- 3) STRUKTURA ORGANICKÝCH SLOUČENIN
- 4) TYPY VZORCŮ
- 5) KLASIFIKACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN
- 6) IZOMERIE
- 7) REAKCE ORGANICKÝCH SLOUČENIN

ÚVOD

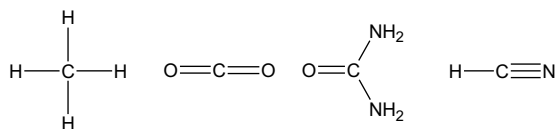
- organický = souvisící se živou přírodou
- organická chemie zkoumá přírodní i uměle připravené sloučeniny, ve kterých jsou vázány atomy uhlíku jak navzájem, tak i s jinými prvky, zejména s vodíkem, kyslíkem, dusíkem a sírou
- **vlastnosti organických sloučenin:**
 - většinou **nízké** teploty **tání** a **varu** (obvykle do 200 °C)
 - **zahříváním** na vyšší teplotu se **rozkládají**
 - **nevedou** elektrický proud ani v roztoku ani v tavenině
 - **rozpouštějí** se především v **organických** rozpouštědlech
 - tyto sloučeniny, které obsahují skupiny -OH, -COOH, -NH₂ tvoří **vodíkové vazby** (z toho vyplývají vyšší teploty varu a rozpustnost v **polárních** rozpouštědlech)
 - řada sloučenin je **toxických, hořlavých a karcinogenních**
- **historie organické chemie:**
 - řada organických látek získávána od starověku (připravovali pivo, víno, izolovali cukr, oleje a tuky, barvili látky)
- 1. **vitalistická teorie** - Berzelius
 - organické sloučeniny vznikají pouze v živých organismech působením živé síly – *vis vitalis* a nelze je připravit uměle
 - roku 1828 Friedrich Wöhler připravil uměle močovinu zahříváním kyanatanu amonného:



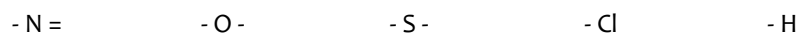
- první umělá syntéza organické látky a první důkaz nesprávnosti vitalistické teorie

2. **strukturní teorie** – Butlerov a Kekulé

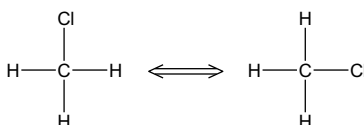
- uhlík je v organických sloučeninách čtyřvazný



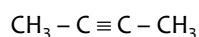
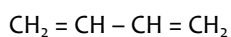
charakteristické vaznosti ostatních prvků:



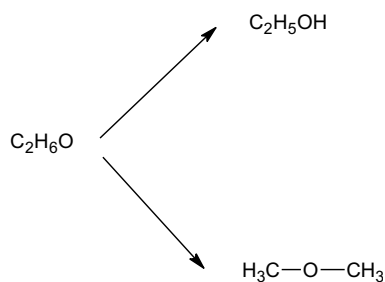
- všechny čtyři vazby uhlíku jsou rovnocenné



- uhlíkové atomy mají **neomezenou schopnost řetězení**, mohou se poutat jednoduchými, dvojnými nebo trojnými vazbami a vytvořit otevřené nebo uzavřené řetězce



- vlastnosti** organických sloučenin jsou závislé na jejich **struktúře**



Množství organických sloučenin je obrovské a neustále narůstá.

1880	12 000
1910	150 000
1940	500 000
1960	1 000 000
1975	4 000 000
1990	10 000 000

- existence velkého množství sloučenin je dána schopností uhlíkových atomů tvořit velmi stabilní řetězce
- důvodem stability je:

1. Vysoká energie vazby mezi atomy uhlíku (mezi nekovovými prvky druhá největší¹)
2. Má vhodnou elektronegativitu – nemá přílišnou snahu poutat ani odštěpovat elektrony
3. Vázané atomy uhlíku nemají volné elektronové páry ani atomové orbitály

- kontrola čistoty – kritériem čistoty je stanovení určitých fyzikálních konstant (teplota tání a varu, hustota, index lomu ad.)

ZDROJE ORGANICKÝCH LÁTEK

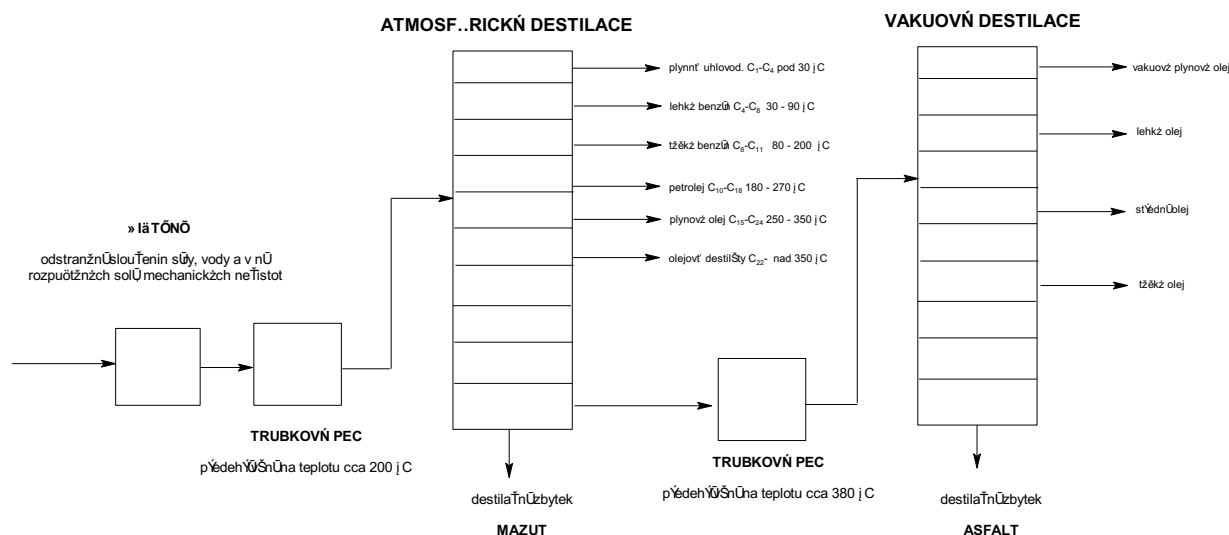
přírodní zdroje:

- fosilní – ropa, zemní plyn, uhlí
 - recentní (současné) – dřevo, tuky apod.
- obvykle získáváme směsi organických látek, protože směsi vznikají i při chemických reakcích
 - proto je třeba látku oddělit – *izolovat*
 - metody izolace:
 - a) fyzikální – založené na rozdílných fyzikálně chemických vlastnostech látek (krystalizace, destilace, sublimace, extrakce)
 - b) chemické – původní látku převádíme v jinou snadněji izolovatelnou
 - dalším krokem je *čištění* (využívá stejných metod)
 - kontrola čistoty – kritériem čistoty je stanovení určitých fyzikálních konstant (teplota tání a varu, hustota, index lomu ad.)

ZPRACOVÁNÍ ROPY

- zpracovává se v rafineriích
- základním technologickým zařízením je rektifikační kolona, umožňující mnohastupňovou destilaci

¹ nesilnější vazba B-B



- vakuová destilace je destilace za sníženého tlaku, tím dochází ke snížení teploty varu
- tím umožňuje dělení mazutu při teplotách, při kterých ještě nedochází ke štěpení příslušných uhlovodíků
- ropné frakce se zbavují nežádoucích složek **rafinací**
- některé frakce jsou ve velkém přebytku, jiné naopak schází, to se řeší krakováním
- při **krakování** dochází ke štěpení uhlovodíkových řetězců (takto se získává více jak polovina vyráběného benzínu)

získané produkty:

plynné uhlovodíky

- dále se odděluje směs propanu a butanu používaná jako topný plyn
- methan a ethan slouží k výrobě dalších org. sloučenin

benzíny

- ty, které jsou získány přímo destilací ropy se označují jako primární
- další se vyrábí krakováním nebo synteticky
- vyrábí se z něj především motorové benzíny

petrolej

- velké množství se zpracovává krakováním na benzín
- část se spotřebovává jako palivo do tryskových motorů

frakce plynového oleje

- nejčastěji se mísí s petrolejem a používá se jako motorová nafta
- olejové destiláty
- uplatňují se jako mazací oleje

mazut

- dále se zpracovává nebo se používá jako těžký topný olej

asfalt

- povrchová úprava vozovek a izolační materiál

ZPRACOVÁNÍ UHLÍ

- většina se využívá jako palivo
- část se dále chemicky zpracovává tzv. vysokoteplotní karbonizací na koks
- kromě koksu se získává koksárenský plyn (palivo) a dehet (důležitý zdroj aromatických uhlovodíků)

STRUKTURA ORGANICKÝCH SLOUČENIN

VLNOVĚ MECHANICKÝ MODEL ATOMU (OPAKOVÁNÍ)

- za chemické vlastnosti atomu zodpovídá chování a uspořádání valenčních elektronů v elektronovém obalu
- elektrony mají zároveň povahu hmotných částic a zároveň vlnový charakter – *dualismus*
- proto nelze přesně popsat místo, ve kterém se elektron právě nachází
- můžeme pouze pomocí výpočtu stanovit prostor v atomu, ve kterém se elektron s vysokou pravděpodobností (95 %) nachází – *atomový orbital*
- elektrony nemohou mít libovolnou energii, ale pouze energii konkrétní – energie je *kvantována*
- tyto energetické stavy jsou popisovány pomocí fyzikálních veličin tzv. *kvantových čísel*

1. hlavní kvantové číslo n $n = 1 - 7$

- udává energii atomového orbitalu a tím i v něm umístěném elektronu

2. vedlejší kvantové číslo l $l = 0 - (n - 1)$

- vyjadřuje tvar a částečně i energii orbitalu
- často značí písmennými symboly

0	1	2	3
s	p	d	f

3. magnetické kvantové číslo m $m = -l$ až $+l$

- určuje počet atomových orbitalů a jejich prostorovou orientaci
- $s = 0$ $p = -1, 0, 1$ $d = -2, -1, 0, 1, 2$

4. spinové kvantové číslo s

- charakterizuje tzv. vnitřní hybnost elektronu a může nabývat hodnot $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$
 - uspořádání elektronů v obalu atomu se nazývá *elektronová konfigurace*
 - obsazování atomových orbitalů se řídí těmito pravidly:

1. Výstavbový princip

- nejprve se zaplňují orbitály s nejnižší energií
- $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d \dots$

2. Pauliho princip

- v atomu nemohou existovat dva elektrony, jejichž všechna čtyři kvantová čísla jsou stejná
- v jednom atomovém orbitalu mohou být maximálně 2 elektrony s opačným spinovým kvantovým číslem

3. Hundovo pravidlo

- atomové orbitály se stejnou energií (orbitály *degenerované*) se nejprve zaplňují jedním elektronem se stejným spinovým kvantovým číslem, teprve po jejich zaplnění se vytváří elektronové páry
- nutno rozlišovat elektronovou konfiguraci atomu v základní a vzbuzeném (excitovaném) stavu

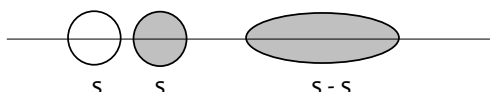
CHEMICKÁ VAZBA (OPAKOVÁNÍ)

- je síla poutající dva atomy zprostředkovaná dvojicí elektronů
- **elektronegativita** X – schopnost atomů přitahovat vazebný pár
- charakteristika vazby:
 - a) vazebná energie (kJ mol^{-1})
 - b) délka vazby (nm)
- typy chemických vazeb:
 1. *kovalentní* (v organických sloučeninách převažují)
 - a) nepolární
 - b) polární
 2. *iontová*
 3. *koordinační* (donor-akceptorová)
 4. *kovová*

Podle způsobu vzniku chemické vazby, podle způsobu překrytí atomových orbitalů rozlišujeme dva základní **typy vazeb**:

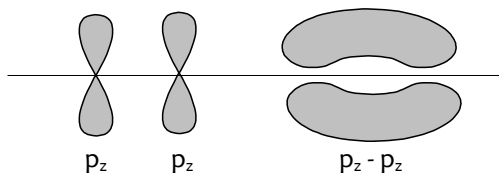
vazba σ

- k překrytí a tím ke zvýšení elektronové hustoty dochází na **spojnici jader**
- jednoduchá vazba σ
- výsledkem je vznik molekulového orbitalu



vazba π

- k překrytí a tím ke zvýšení elektronové hustoty dochází **nad a pod spojnicí jader**
- výsledkem je vznik molekulového orbitalu



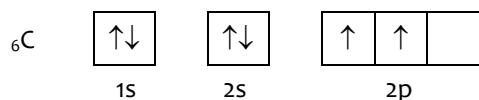
- v násobných vazbách se potom vyskytují následující kombinace vazeb:

dvojná $\sigma + \pi$

trojná $\sigma + \pi + \pi$

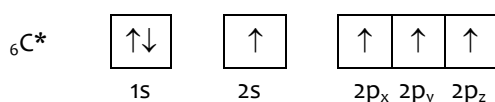
K vysvětlení vazebných poměrů v organických molekulách se využívá **teorie hybridizace**.

VAZNOST ATOMU UHLÍKU



- protože atom uhlíku má pouze dva neúplně obsazené orbitály, měl by tvořit pouze dvě kovalentní vazby (CO)
- bylo zjištěno, že nejjednodušší sloučenina – methan – obsahuje čtyři vazby → je tedy nutné, aby atom uhlíku v okamžiku vzniku vazby obsahoval čtyři nepárové elektrony

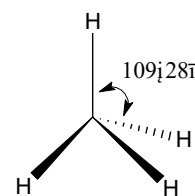
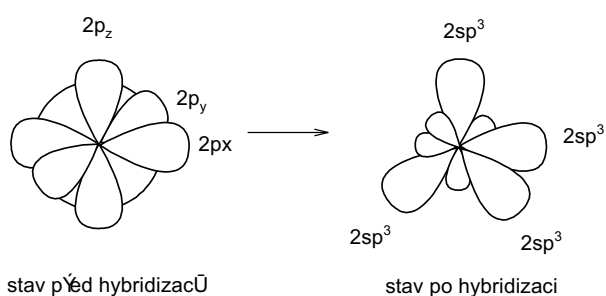
to lze vysvětlit excitovaným stavem po dodání energie



- zjistilo se, že všechny čtyři vazby v molekule methanu jsou naprosto rovnocenné
- pro vznik rovnocenných vazeb je zapotřebí, aby orbitály 2s a 2p měli stejnou energii
- to se děje při reakcích atomu uhlíku s jinými atomy
- tento jev se označuje jako **hybridizace**

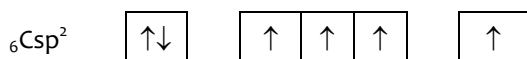
1. hybridizace sp^3

- vznik čtyř naprosto rovnocenných hybridních orbitalů sp^3 spojením jednoho orbitalu s a tří orbitalů p
- vznik tetraedru – pravidelného čtyřstěnu (vazebný úhly $109^\circ 28'$)

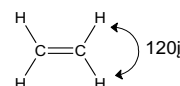
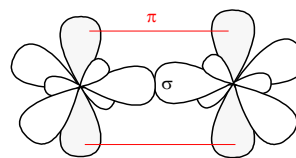
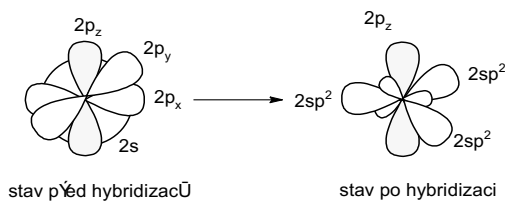


2. hybridizace sp^2 (trigonální)

- vznik tří naprosto rovnocenných hybridních orbitalů sp^2 spojením jednoho orbitalu s a dvou orbitalů p
- tento typ se vyskytuje u dvojných vazeb
- molekula je v místě dvojných vazeb **rovinná**, vazebný úhel 120°

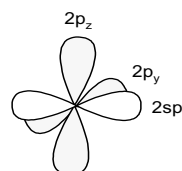
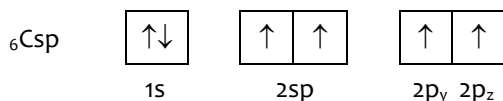


1s 2sp² 2p_z

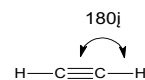
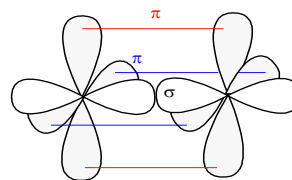


3. hybridizace sp (diagonální)

- vznik dvou naprosto rovnocenných hybridních orbitalů sp spojením jednoho orbitalu s a jednoho orbitalu p
- tento typ se vyskytuje u trojné vazby
- tvár molekuly v místě trojné vazby je **lineární**, vazebný úhel 180°



stav po hybridizaci



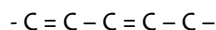
Přehled hybridních stavů:

vazba	typ hybridizace	typ	vazebný úhel	typy vazeb
jednoduchá	sp ³	tetragonální	109°28'	☐
dvojná	sp ²	trigonální	120°	☐ + ☐
trojná	sp	diagonální	180°	☐ + ☐ + ☐

KONJUGOVANÝ A AROMATICKÝ STAV

- vlastnosti uhlovodíků, které ve svých řetězcích obsahují větší množství násobných vazeb, jsou značně závislé na vzájemné poloze těchto vazeb, která může být trojí:

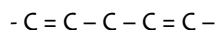
a) **konjugované** – pravidelné střídání jednoduchých a násobných (většinou dvojných) vazeb



b) **kumulované** – násobné vazby vychází z téhož atomu



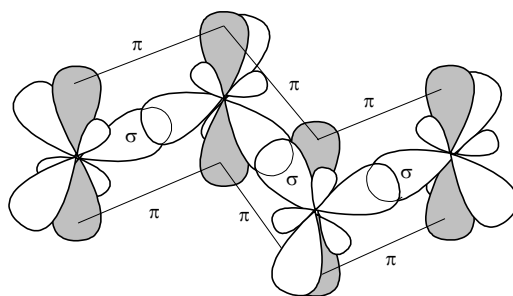
c) **izolované** – násobné vazby jsou oddělené dvěma nebo více jednoduchými vazbami



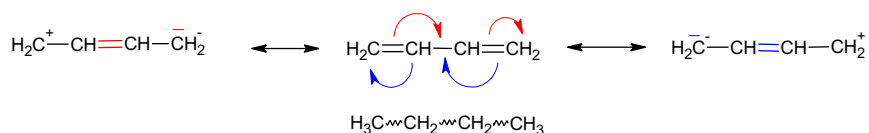
- porovnáním délek jednoduchých a dvojných vazeb u konjugovaných a izolovaných systémů bylo zjištěno, že v konjugovaných systémech jsou délky dvojných vazeb větší a naopak vazby jednoduché jsou kratší než v systémech izolovaných a jejich délka je téměř stejná

vysvětlení:

- v konjugovaných systémech např. $-C=C-C=C-$ dochází k částečnému přemísťování elektronů π z oblasti násobných vazeb do oblasti jednoduchých vazeb
- elektrony π potom **nejsou umístěny (lokalizovány)** mezi dvojice atomů, ale jsou přítomny v orbitalech, prostírajících se po více atomech – *delokalizace elektronů*

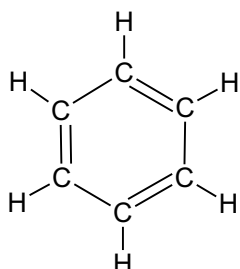


- rozložení vazeb v molekule **nelze vyjadřovat** běžnými vzorci
- těmi lze vyjádřit pouze krajní případy rozložení elektronů – tzv. rezonanční struktury



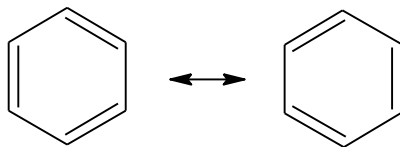
zvláštním typem konjugovaného systému je **aromatický systém**:

- vyskytuje se u cyklických sloučenin – aromatické sloučeniny – **areny**
- nejjednodušším zástupcem je **benzen**
- jeho strukturu vysvětlil August Kekulé roku 1869 vzorcem:

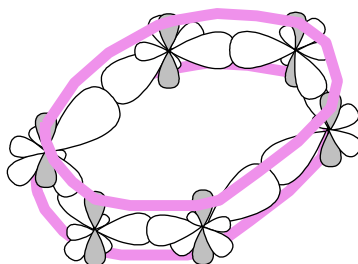


- bylo ovšem zjištěno, že všechny vazby, kterými jsou atomy uhlíku vzájemně vázány, jsou **naprosto rovnocenné**, stejně dlouhé a molekula je mnohem **stabilnější** než lze teoreticky předpovědět

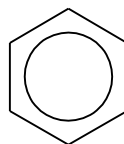
- skutečnou situaci lze vyjádřit pomocí dvou **rezonančních struktur**



- ale skutečnost je uprostřed
- vysvětlením je opět **delokalizace π elektronů**



- úplná delokalizace π elektronů se zapisuje tímto způsobem



TYPY VZORCŮ

1. **empirický** (stechiometrický) vzorec

- vyjadřuje pouze typ atomů a jejich poměr v molekule



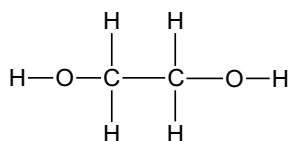
2. **molekulový** vzorec

- vyjadřuje skutečný počet atomů v molekule



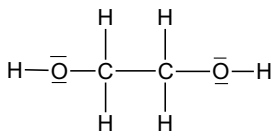
3. **strukturní** vzorce

- používají se vzhledem k nutnosti znát vnitřní uspořádání organických sloučenin
- vyznačují i vazby v molekule



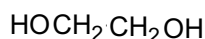
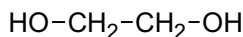
4. **strukturní elektronové** vzorce

- kromě vazebných elektronových párů zapisujeme i volné elektronové páry

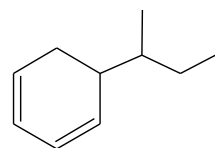
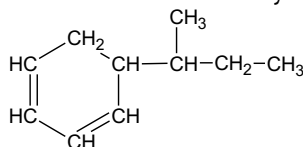
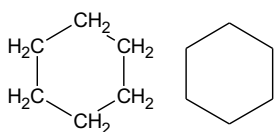


5. racionální vzorce

- u složitějších struktur provádíme zjednodušení tak, že běžná seskupení atomů shrnujeme do dohodnutých skupin (používají se nejčastěji)

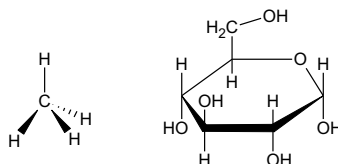


- zápis často ještě více zjednodušíme tak, že nezaznamenáváme do struktury atomy vodíku



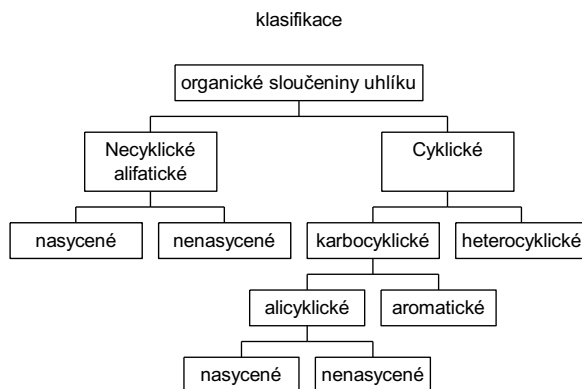
6. geometrické vzorce

- používáme tehdy, chceme-li znát prostorové upořádání



KLASIFIKACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN

- organické sloučeniny dělíme do dvou základních skupin:
 - uhlovodíky – organické sloučeniny obsahující pouze uhlík a vodík
 - deriváty uhlovodíků – lze je teoreticky odvodit od uhlovodíků náhradou jednoho nebo více atomů vodíků jiným atomem nebo skupinou atomů



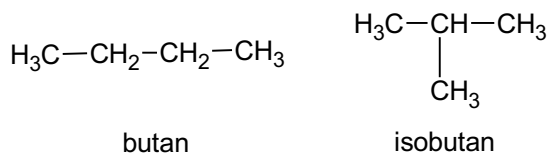
IZOMERIE

Jev, kdy jednomu molekulovému vzorci odpovídá několik různých sloučenin lišících se povahou vazeb, jejich pořadím nebo jen prostorovým uspořádáním atomů. Takové sloučeniny jsou pak svými **izomery**.

1. **konstituční izomery** – sloučeniny lišící se povahou a pořadím atomů a vazeb v molekulách tzn. konstitucí

a) **řetězcové** – izomery se liší strukturou řetězce

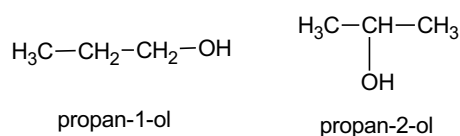
př. C_4H_{10}



cvičení: pentan (3), hexan (5), heptan (9)

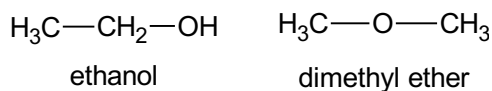
b) **polohové** – mají na uhlíkatém řetězci odlišným způsobem umístěný atom nebo skupiny atomů jiných prvků než uhlíku a vodíku

př. C_3H_7OH



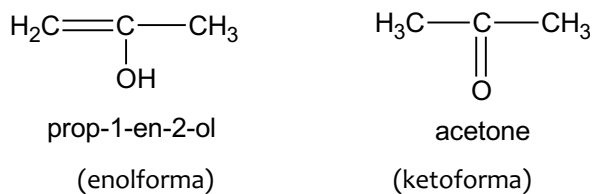
c) **skupinové** – obsahují ve svých molekulách různé funkční skupiny (mají proto i značně odlišné chemické vlastnosti)

C_2H_6O



d) **tautomery** – sloučeniny, které se vzájemně liší umístěním dvojných vazeb a polohou jednoho atomu vodíku

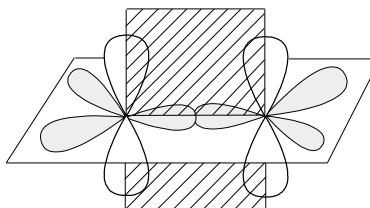
př. C_3H_6O

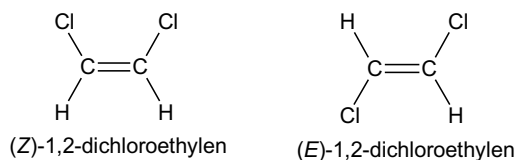


2. **konfigurační** – izomery, které mají stejný molekulový vzorec a stejnou konstituci, ale liší se tzv. konfigurací, tj. prostorovým uspořádáním atomů v molekulách

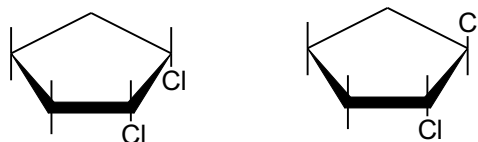
a) **geometrické (Z-E)** - liší se konfigurací buď na dvojných vazbách nebo na cyklech

- vazba π zamezuje otáčení – rotaci kolem sigma vazby
- proto lze rozlišovat dva typy



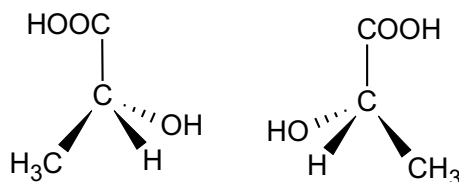


nebo



b) optická izomerie

- optické izomery mají schopnost stáčet rovinu polarizovaného světla
- optická aktivita látky může být způsobena přítomností asymetrického atomu uhlíku (ten má čtyři různé substituenty)

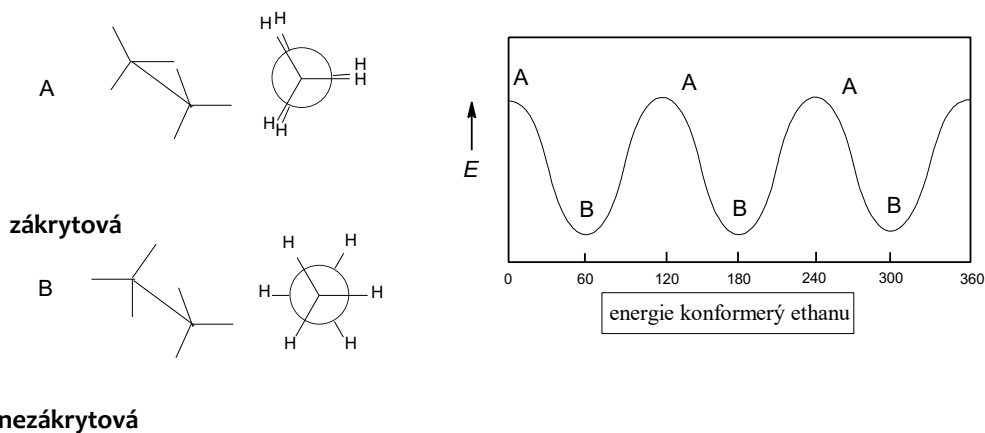


- jeden z izomerů stáčí rovinu polarizovaného světla doleva (-) druhý doprava (+)
- jednotlivé izomery se označují jako **optické antipody**
- pokud jsou ve směsi přítomny oba izomery ve stejném množství, jeví se jako opticky inaktivní – **racemická směs**

c) konformery

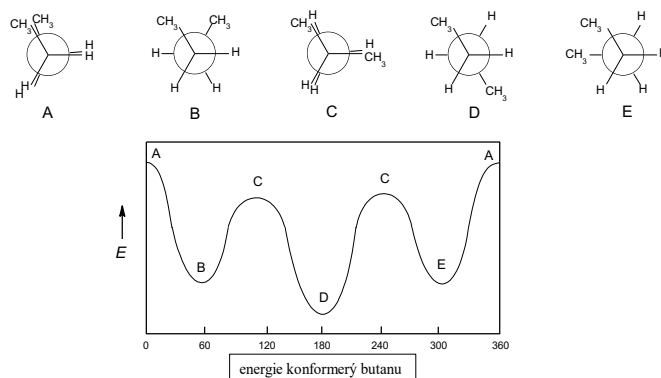
- v necyklických molekulách v nichž jsou atomy poutány jednoduchou vazbou σ může docházet k otáčení atomů nebo skupin atomů kolem této jednoduché vazby
- jednotlivé molekuly se tak mohou lišit vzájemnou orientací substituentů spojených jednoduchou vazbou
- taková uspořádání se nazývají konformační – **konformery**

ethan



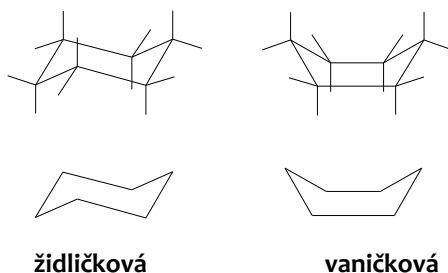
- zastoupení jednotlivých konformací v souboru je závislé na teplotě
- se stoupající teplotou stoupá obsah energeticky bohatších konformery a naopak

butan



cyklické sloučeniny

- u cyklických sloučenin s jednoduchými vazbami jsou také možná konformační uspořádání – např. cyklohexan



- za normálních teplot převažuje konformace židličková, mající nižší energii

REAKCE ORGANICKÝCH SLOUČENIN

REAKČNÍ MECHANISMY

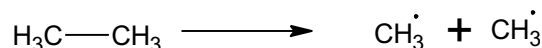
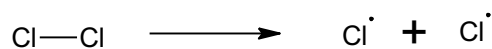
- reakční mechanismus** nám poskytuje informace o **meziproduktech** reakce a různých přechodových stavech
- jeho znalost nám umožňuje v praxi vytvářet takové reakční podmínky, abychom dosáhli velkého výtěžku žádaného produktu reakce, a naopak v maximální míře zamezili tvorbě vedlejších nežádoucích látek

ŠTĚPENÍ VAZBY

- závisí na rozdílu elektronegativit prvků podílejících se na vazbě

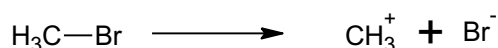
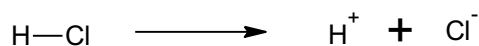
HOMOLYTICKÉ ŠTĚPENÍ

- vazebný pár elektronů se rozdělí a vzniknou dvě částice s nepárovými elektrony – **radikály** – velmi nestabilní částice
- tento děj se nazývá homolýza
- je pravděpodobnější u nepolárních vazeb
- např.: účinek **UV** záření



HETEROLYTICKÉ ŠTĚPENÍ

- jedna část štěpící se molekuly přebírá **celý vazebný pár** a získává **záporný náboj** \Rightarrow stává se aniontem
- druhá část molekuly nese kladný náboj \Rightarrow stává se kationtem
- je pravděpodobnější u polárních vazeb
- vznik **elektrofilních** a **nukleofilních** činidel (viz níže)



KLASIFIKACE REAKCÍ

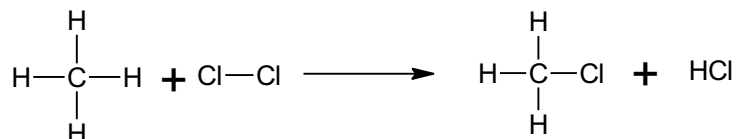
základní pojmy:

- **substrát** – výchozí látka, která v průběhu chemické reakce podléhá změnám; z reagujících látek to obvykle bývá ta **složitější**
- **činidlo** – výchozí látka, která z různými substráty reaguje **stejným způsobem**
- činidla se dělí na:
 - **radikálová**
 - **iontová** - **nukleofilní** – anionty nebo částice s volným elektronovým párem
 - **elektrofilní** – kationty nebo částice s nedostatkem elektronů

- podle změn, které probíhají na substrátu se reakce dělí na:

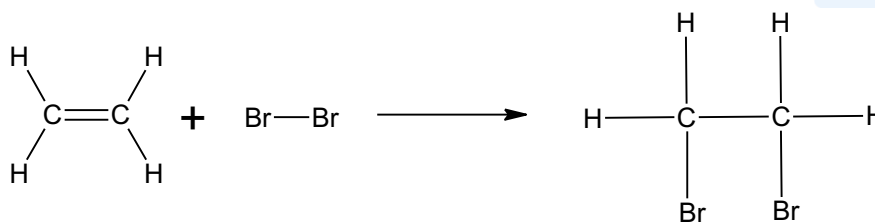
1. substituce

- reakce, při níž jsou atomy nebo skupiny atomů **nahrazovány** jinými atomy nebo skupinami
- hybridní stav uhlíkových atomů zůstává zachován
- **nemění se stupeň nasycení**



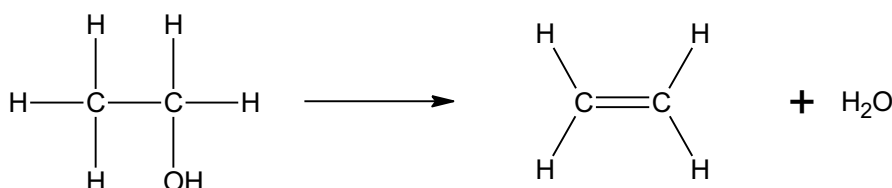
2. adice

- probíhá u sloučenin, které **obsahují násobnou vazbu**, která se při reakci **úplně** nebo **částečně nasytí**
- hybridní stav uhlíkového atomu se mění



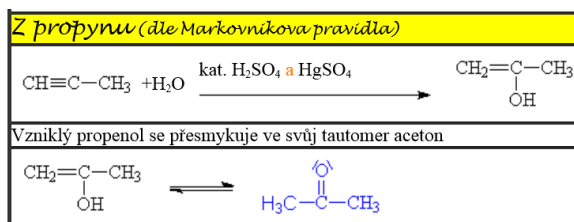
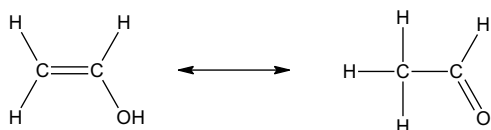
3. eliminace

- reakce, při níž **vznikají násobné vazby**
- hybridní stav se mění obráceně než při adicích



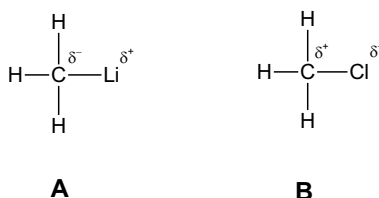
4. přesmyk

- dochází k přestavbě struktury sloučeniny = intramolekulární přeskupení atomů
- př. viz **tautomerie** (enol- a ketoforma (stabilnější))



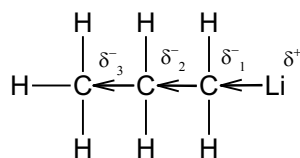
INDUKČNÍ EFEKT

- aplikace viz **MO 14** – Halogenderiváty a dusíkaté deriváty
- indukční efekt se týká posunu elektronů v jednoduchých vazbách, tzn. **σ -elektronů!!!**
- je spojen s přítomností **polárních vazeb**
- v uhlovodících jsou vazby nepolární
- projevuje se proto tehdy, je-li přítomen **odlišně elektronegativní atom**



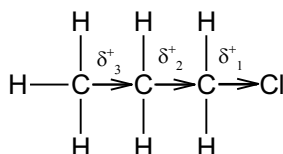
- na atomu uhlíku dochází ke vzniku **částečných – parciálních nábojů**
- tento jev se projevuje i na polaritě **vazeb sousedních** – nejedná se o izolovaný jev

A



- posun elektronů se zmenšuje s rostoucí vzdáleností od polární vazby, platí, že $\delta_1^- > \delta_2^- > \delta_3^-$

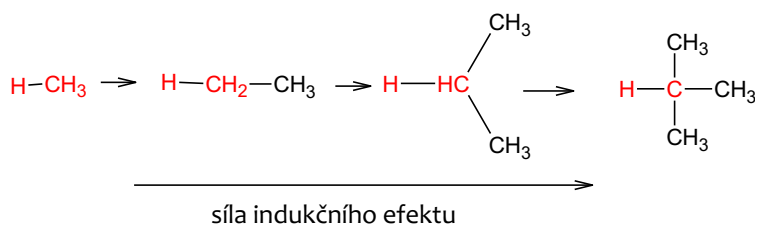
B



situace A:

kladný indukční efekt + I

např. Mg, Li, alkyly R



situace B:

záporný indukční efekt - I

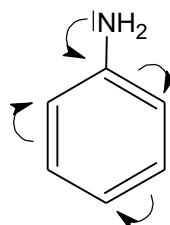
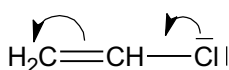
např. -F, -Cl, -Br, -I, -OR, -NH₂, -NO₂

MEZOMERNÍ EFEKT

- aplikace viz **MO 13** Cyklické uhlovodíky (konkr. areny)
- mezomerní efekt, který se šíří prostřednictvím elektronů násobných vazeb **π -elektronů!!!**

A. kladný mezomerní efekt +M

- substituenty, které **zvyšují** v konjugovaných systémech **elektronovou hustotu** = dodávají cyklu (např. benzenu) elektrony
- např. -NH₂, -OH, -Cl ad.
- řídí substituci do polohy **o-** a **p-**



B. záporný mezomerní efekt $-M$

- substituenty, které v konjugovaných systémech elektronovou hustotu **snižují** = odebírají cyklu (např. benzenu) elektrony
- např. $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $=\text{O}$, $=\text{S}$ (obsahují násobné vazby)
- řídí substituci do polohy **m-** a

