

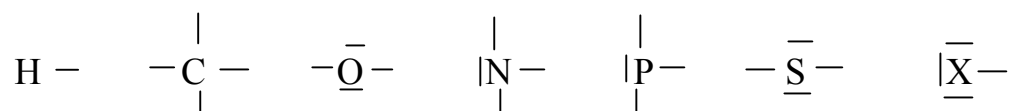
I. Úvod do studia organické chemie

I. 1 Organogenní prvky

Organická chemie je obor, který se zabývá sloučeninami uhlíku. Původně byly tyto sloučeniny označovány jako organické proto, že byly získávány z rostlinných a živočišných organismů, ale v současné době, kdy je známo téměř 20 milionů organických sloučenin (z nichž značný podíl představují sloučeniny připravené synteticky), pozbývá tato definice smysl.

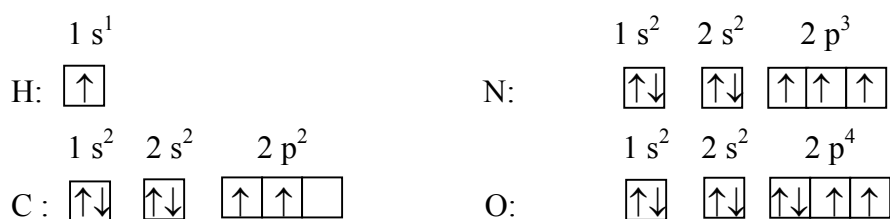
Prvků, ze kterých jsou molekuly organických látek vystavěny je poměrně málo. Vedle uhlíku je to téměř vždy vodík, dále kyslík, dusík, fosfor, síra a halogeny. Tyto prvky se někdy označují jako *prvky organogenní*. Mezi atomy organogenních prvků v molekulách organických sloučenin se uplatňují převážně vazby kovalentní. Počet těchto vazeb udává *vaznost atomu*.

Běžná vaznost organogenních prvků:



Přesný popis rozložení elektronů okolo jednotlivých atomů je velmi složitý. Výhodným zjednodušením zvláště pro nejběžnější organické prvky je představa, známá z obecné chemie, kdy podle pravidel pro výstavbu elektronového obalu umístíme elektrony po dvojicích do symbolicky znázorněných atomových orbitalů. Pro pochopení následujícího výkladu je užitečné si připomenout, jak vypadá elektronová konfigurace atomu vodíku, uhlíku, dusíku, kyslíku a uspořádání valenčních elektronů halogenů. Organogenní prvky patří mezi prvky nepřechodné tzn., že jejich valenční elektrony jsou umístěny v orbitalech s (kulový tvar) a v orbitalech p , které jsou 3 x degenerované (mají tvar „prostorové osmičky“, přičemž oba laloky se liší znaménkem vlnové funkce a spojuje je uzlový bod).

Elektronová konfigurace nejběžnějších organogenních prvků:



Rozmístění valenčních elektronů všech halogenů vyjadřuje zápis $ns^2 np^5$, kde n je hlavní kvantové číslo valenční vrstvy.

I. 2 Struktura organických sloučenin

Příčina velkého počtu organických sloučenin spočívá v rozmanitosti jejich struktury. Strukturu popisuje chemická strukturní teorie, což je v podstatě souhrn obecných poznatků o vzájemných vztazích atomů v molekulách a vazeb mezi nimi. Některé z nich přímo vyplývají z teorie chemické vazby, tak jak byla v předchozích odstavcích uvedena. Klíčové představy a poznatky o organických molekulách lze shrnout do několika bodů:

- 1) uhlík je v organických sloučeninách vždy čtyřvazný
- 2) uhlíkové atomy mají schopnost tvořit vazby s jinými atomy, ale – a to je zvláště důležité – i mezi sebou; tyto vazby mohou být jednoduché, dvojné i trojné, mohou tvořit řetězce přímé, rozvětvené i cyklické
- 3) základním typem vazby v organických sloučeninách je vazba kovalentní, charakterizovaná sdílením dvojice valenčních elektronů dvěma atomy, což vede k dosažení energeticky nejvýhodnějšího stavu
- 4) chemické vlastnosti vazeb v organických molekulách se liší nejen v závislosti na druhu spojených atomů, ale i na prostorovém uspořádání (v naprosté většině jsou organické molekuly útvary prostorové).

I. 3 Názvosloví organických sloučenin

S ohledem na velký počet organických látek je bezpodmínečně nutné stanovit pravidla, která umožňují danou sloučeninu jednoznačně pojmenovat.

V organické chemii se setkáváme s názvy

- a) *systematickými* – názvy vytvořené podle pevných dohodnutých pravidel
- b) *triviálními* – názvy, které nemají žádný vztah ke struktuře, často vychází ze zdroje, ze kterého byla látka poprvé izolována
- c) *semisystematickými* – názvy obsahující jak část systematickou, tak i triviální

V dalším výkladu se zaměříme na systematické názvosloví. Toto názvosloví je dnes vypracováno do takových podrobností, aby bylo možno se strukturami i jejich názvy pracovat automaticky s pomocí počítače. Tvorbu názvů pro jednotlivé skupiny látek uvedeme vždy na začátku příslušné kapitoly. Nejvýznamnější změny vyplývající z doporučení IUPAC jsou uvedeny v dodatku .

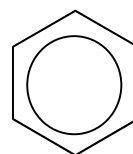
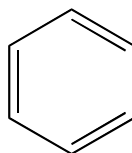
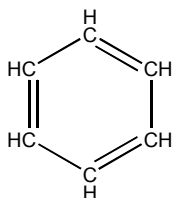
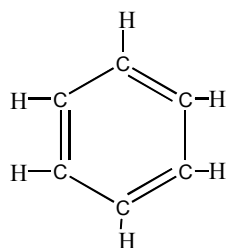
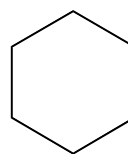
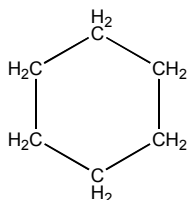
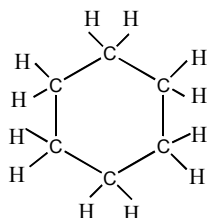
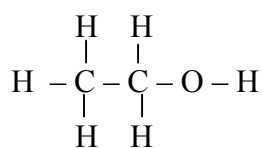
I. 4 Vzorce

Vzorec vyjadřující počet atomů jednotlivých prvků v molekule (například O_2 , N_2 , CO_2), kterému říkáme sumární, je pro popis většiny organických sloučenin naprosto nedostatečný. Vzhledem k tomu, že psaní úplných strukturních vzorců, ve kterých jsou naznačeny vazby mezi všemi atomy, je značně zdlouhavé, používáme tzv. racionální vzorce, kde znázorňujeme všechny vazby mezi uhlíky a ostatními atomy s výjimkou vazeb C-H. Někdy je možné vynechat i některé jiné vazby, ale v každém případě musí racionální vzorec vystihovat strukturu dané sloučeniny naprosto jednoznačně. Další používané zjednodušení nalezneme u uhlovodíků cyklických a aromatických, kde kruh znázorňujeme pouze příslušným x - úhelníkem, ve kterém každý roh představuje uhlíkový atom s patřičným počtem atomů vodíku (aby celková vaznost byla čtyři).

Pro ilustraci uvádíme několik příkladů:

úplný strukturní vzorec

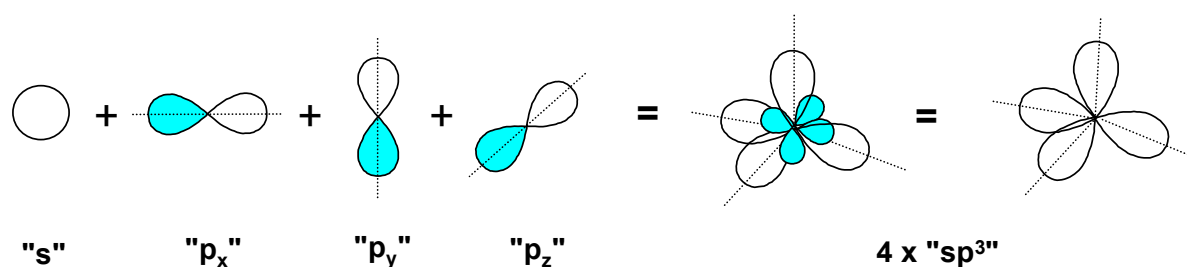
racionální vzorec



I. 5 Vazby mezi atomy v organických sloučeninách

V organické chemii zaujímá základní postavení atom uhlíku. Zamyslíme-li se nad jeho elektronovou konfigurací v základním stavu vidíme, že má dva typy valenčních elektronů. To by znamenalo, že by v molekule methanu měly být dva typy vazeb C-H. Experimentální data však jednoznačně potvrzují, že všechny vazby C-H v methanu jsou rovnocenné. Tuto skutečnost můžeme vysvětlit na základě *teorie hybridizace*, podle které vznikají kombinací („křížením“) rozdílných, ale energeticky blízkých atomových orbitalů, rovnocenné hybridizované orbitály, jejichž počet je vždy stejný jako počet orbitalů, které se kombinace zúčastnily.

Přitom se často uplatňují tzv. excitované stavy, což v případě atomu uhlíku znamená, že jeden elektron z orbitalu $2s$ přejde do prázdného orbitalu $2p$ a kombinací orbitalu s a tří orbitalů p vzniknou čtyři rovnocenné hybridizované orbitály (označení sp^3) svírající úhel $109,5^\circ$ (směřující do rohů pravidelného čtyřstěnu) tak, jak je to znázorněno na následujícím obrázku.



Obr. 1 Vznik čtyř sp^3 hybridizovaných orbitalů okolo atomu uhlíku

Analogicky kombinací jednoho s orbitalu a dvou orbitalů p vznikají tři hybridizované orbitály sp^2 , které leží v rovině a svírají úhel 120° . Jeden orbital p zůstává nezapojen a vytváří bočním překryvem dvojnou vazbu (viz. dále).

Další typ hybridizace nalezneme na atomu uhlíku spojeném s dalším atomem trojnou vazbou. V tomto případě vznikají kombinací jednoho orbitalu s a jednoho orbitalu p dva hybridizované orbitály sp ležící v jedné přímce (úhel 180°). V tomto případě zůstávají dva orbitály p nezapojeny a vytváří opět bočním překryvem trojnou vazbu (viz. dále).

Podle vlnově-mechanického výkladu chemické vazby dochází při přiblížení atomů k překryvu atomových orbitalů a jejich přeměně na orbitály molekulové (teorie molekulových orbitalů).

Proto, aby překryv vedl k vytvoření vazby, nesmí mít překrývající se atomové orbitály příliš rozdílnou energii a musí mít stejnou symetrii vzhledem k ose vznikající vazby. Jinak řečeno, překryv je dovolen pouze mezi orbitály (nebo jejich částmi) se stejným znaménkem vlnové

funkce. Přitom vždy platí, že počet interagujících atomových orbitalů je roven počtu vznikajících molekulových orbitalů. Tak kombinací dvou atomových orbitalů vznikají dva orbitály molekulové s rozdílnou energií (vazebný a antivazebný). Podmínkou spojení dvou atomů a vzniku stabilnějšího útvaru (molekuly) je přechod elektronů z atomových orbitalů do energeticky výhodnějšího orbitalu molekulového (níže položený vazebný orbital s nižší energií).

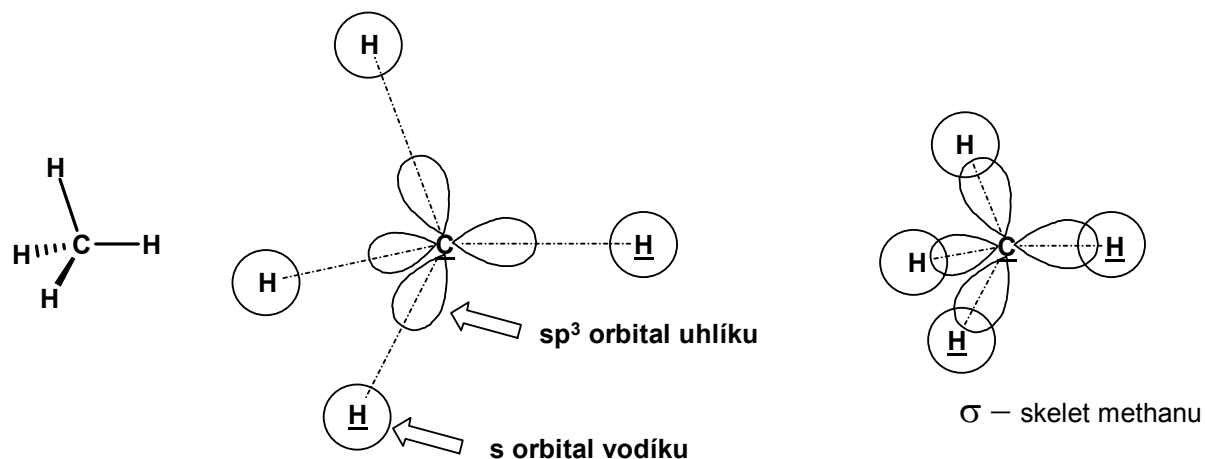
Pevnost vznikající vazby odpovídá dokonalosti překryvu atomových orbitalů - čím je překryv větší, tím je vazba pevnější. Rozsah překryvu závisí především na vzdálenosti jader atomů, ale také na tvaru orbitalů a jejich symetrii. Z tohoto pohledu je vazba vzniklá překryvem hybridizovaných orbitalů sp^3 pevnější než vazba tvořená nehybridizovanými orbitály p , a ty se mohou zase lépe překrývat než kulové orbitály s .

K překryvu atomových orbitalů může dojít dvěma základními způsoby, a to:

- buď na spojnici jader - tímto způsobem vznikající vazbu nazýváme vazbou σ
- nebo v prostoru (bočním překryvem) – vazbu pak označujeme jako vazbu π

Na následujícím obrázku je schematicky znázorněn vznik σ vazeb pro molekulu methanu.

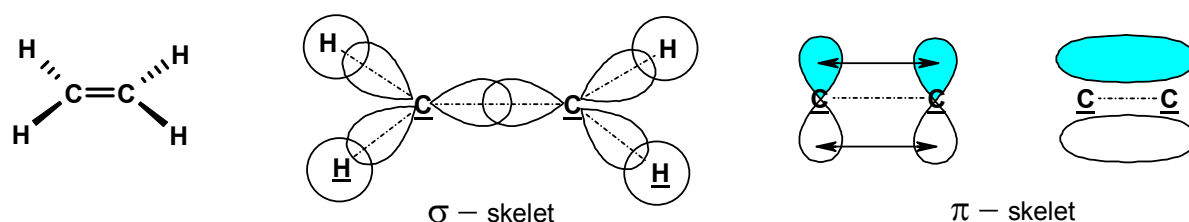
Vazby C-H vznikají překryvem čtyř sp^3 orbitalů uhlíku se čtyřmi s orbitály vodíku.



Obr. 2. Schematické znázornění vzniku kovalentních vazeb v methanu překryvem čtyř sp^3 orbitalů uhlíku se čtyřmi s orbitály vodíku

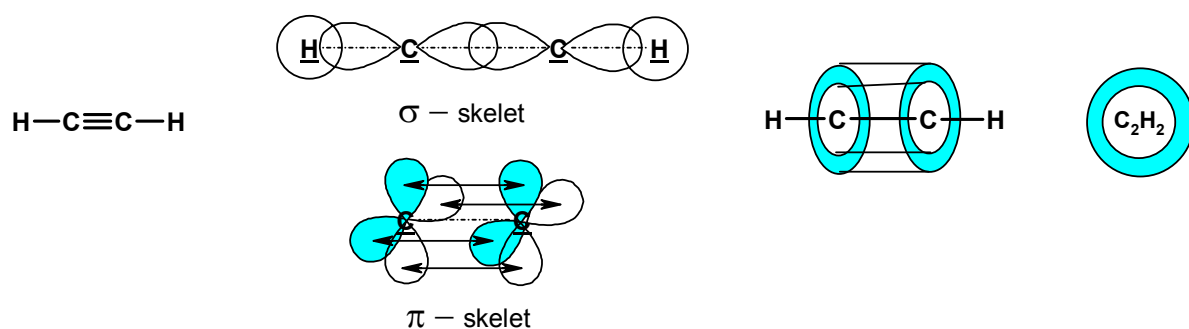
Dvojnou vazbu mezi atomy uhlíku si proto můžeme rozdělit na složku σ a π . Složka σ je tvořena σ překryvem sp^2 hybridizovaných orbitalů obou atomů uhlíku. Složka π je tvořena π –překryvem dvou rovnoběžných nehybridizovaných p -orbitalů na atomech uhlíku. Ze schematického znázornění spojení atomů uhlíku dvojnou vazbou je zjevné, že π - překryv je méně dokonalý než σ – překryv.

Na základě této představy je možné vysvětlit skutečnost, že pevnost dvojné vazby je menší než dvojnásobek pevnosti vazby jednoduché, jak by se dalo teoreticky předpokládat. Větší vzdálenost π – elektronů od jader spojených atomů elektronů je také příčinou jejich značné pohyblivosti. Říkáme, že π –elektrony jsou ve dvou sférických orbitalech nad a pod spojnici obou atomů uhlíku, přičemž pro jejich skutečnou okamžitou polohu neplatí žádné omezení. Takové elektrony nazýváme *delokalizované*. Právě z těchto důvodů je reaktivita π - vazby v porovnání s vazbou σ mnohem větší.



Obr. 3 Schematické znázornění vzniku σ skeletu a delokalizované π složky dvojné vazby.

Podobně tvoří-li násobnou vazbu jedna vazba σ a dvě vazby π , hovoříme o spojení vazbou trojnou. Její π –elektrony jsou nyní lokalizovány ve čtyřech sférických orbitalech nad, pod i po obou stranách spojnice obou atomů uhlíku, přičemž ani pro jejich skutečnou okamžitou polohu neplatí žádné omezení. Proto i trojná vazba má delokalizované π elektrony, které se pohybují v podstatě v válcovitém prostoru vyznačeném schematicky na následujícím obrázku.



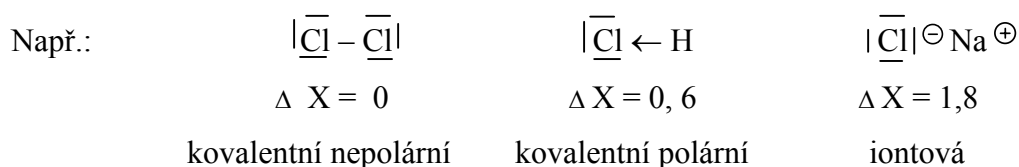
Obr. 4. Schematické znázornění vzniku σ skeletu a delokalizované π složky trojné vazby.

Jak bylo právě vysvětleno, podmínkou pro vznik vazby mezi atomy je překryv jejich atomových orbitalů. Charakter takto vzniklé vazby lze kvalitativně odvodit z rozdílu elektronegativit ΔX spojených atomů.

Elektronegativita je číslo vyjadřující afinitu daného atomu k elektronům. Prvky s vyšší elektronegativitou silněji přitahují elektrony než prvky s nízkou elektronegativitou. Vazba mezi

atomy s velmi odlišnou elektronegativitou ($\Delta X > 1,7$) bude s nejvyšší pravděpodobností iontová, pokud je rozdíl elektronegativit menší, pak jde obvykle o vazbu kovalentní. Avšak i v oblasti kovalentních vazeb hraje elektronegativita významnou roli. Pokud je jeden z atomů spojených kovalentní vazbou schopen přitahovat silněji sdílenou dvojici elektronů, vzniká v důsledku nerovnoměrného rozložení vazebných elektronů polární kovalentní vazba. Tento model vysvětluje i skutečnost, že mezi jednotlivými typy vazeb existuje v závislosti na rozdílu elektronegativit plynulý přechod, který znázorňuje níže uvedené schéma:

typ vazby:	kovalentní nepolární	→	kovalentní polární	→	iontová
ΔX :			0,4		1,7



Schopnost atomu přitahovat si vazebné elektrony závisí na jeho postavení v periodické tabulce (roste zleva doprava a zdola nahoru). Kvantitativně vyjadřujeme míru polaritý vazby *dipólmomentem* $\vec{\mu}$ (vektorová veličina), který lze i stanovit experimentálně. Pro ilustraci jsou dipólmomenty některých vazeb uvedeny v tabulce:

Vazba	$\mu \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$	Vazba	$\mu \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$
C – H	0,7	H – F	6,4
C – O	3,0	H – Cl	4,3
C = O	8,3	H – Br	2,6
C $\equiv$ N	11,0	H – I	1,6
C – Cl	5,7	H – O	5,3

Elektronegativity a z nich plynoucí povaha vazeb v organických sloučeninách dovolují jednoduše odhadnout reaktivitu jednotlivých atomů v molekule. Bez výjimky platí, že rovnoměrné rozložení elektronů je charakteristické pro nereaktivní oblasti molekul.

Naproti tomu nese-li atom kladný nebo záporný náboj – a to i částečný (často nazývaný parciální) – je právě tento atom reaktivním centrem. Takováto seskupení atomů vyskytující se v organických molekulách, označujeme jako *funkční skupiny*.

Příkladem sloučenin, ve kterých se vyskytují pouze nepolární, nebo málo polární kovalentní vazby mohou být nasycené uhlovodíky (obsahují pouze vazby C-C a C-H), kde rozložení elektronů v jejich molekulách je téměř rovnoměrné a proto reagují neochotně. Naopak reaktivita sloučenin, obsahujících jednu nebo více funkčních skupin s polarizovanými kovalentními vazbami, je značná (např. C – halogen, C = O, C – OH apod.).

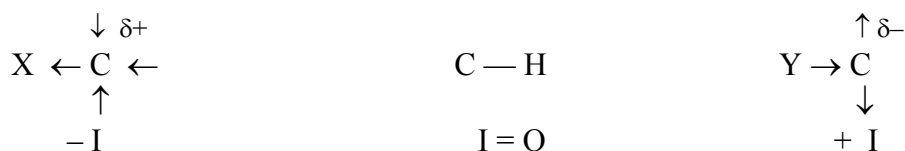
I. 6 Elektronové efekty

Vlastnosti chemických vazeb v molekulách organických sloučenin se liší nejen v závislosti na druhu spojených atomů, ale i na prostorovém uspořádání a *elektronových efektech*.

Jen v případě, kdy jsou kovalentní vazbou vázány dva stejné atomy nebo atomy s nepříliš rozdílnými hodnotami elektronegativity, jsou vazebné elektrony rozloženy rovnoměrně a kovalentní vazba je nepolární. Jsou-li kovalentní vazbou spojeny dva atomy s rozdílnou elektronegativitou, dochází k posunu elektronů směrem k atomu elektronegativnějšímu a v důsledku toho polarizaci vazby a vzniku parciálních nábojů. Vlivem těchto nábojů dochází k indukované polarizaci sousedních vazeb a to ovlivňuje snadnost jejich štěpení, tj. reaktivitu.

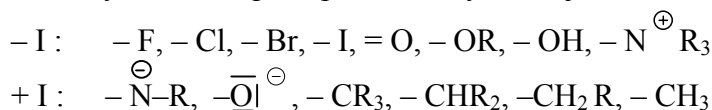
Tímto způsobem vyvolaná změna v rozložení elektronů se nazývá *indukční efekt* (*I – efekt*).

Při klasifikaci se vliv atomu resp. skupin atomů porovnává s vazbou C — H, pro kterou se definuje I = 0. Atomy, které přitahují elektrony silněji než atom vodíku vykazují záporný indukční efekt a naopak, ty které přitahují elektrony slaběji, kladný indukční efekt.



Efekt se přenáší i na další vazby, ale s rostoucí vzdáleností klesá – říkáme, že se nasycený uhlíkatý řetězec chová jako izolátor.

Příklady atomů resp. skupin, které vyvolávají indukční efekt:



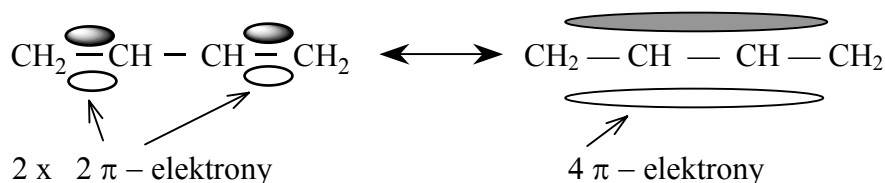
U nasycených sloučenin I – efekt usnadňuje nebo znesnadňuje heterolytické štěpení vazeb, u nenasyčených sloučenin vyvolává posun značně pohyblivých π -elektronů a v důsledku polarizace dvojné vazby určuje průběh iontových adičních reakcí:



Další typ elektronových efektů se vyskytuje u systémů konjugovaných, tj. takových, ve kterých se střídají jednoduché a dvojné vazby.

Nejjednodušším příkladem je buta-1, 3-dien: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

Rozložení π - elektronů v takovémto systému je možné vyjádřit dvojím způsobem:

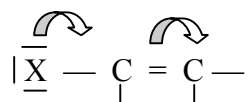


Tyto struktury nazýváme rezonanční a skutečnost, že u konjugovaných systémů dochází k rozprostření π - elektronů mezi všemi atomy uhlíku, které nazýváme *delokalizace*, je možné prokázat. Rozdíly mezi jednoduchými a dvojnými vazbami se delokalizací zmenšují a při jistém zjednodušení můžeme považovat konjugované vazby za „stejně násobné“.

Z termodynamických dat také vyplývá (porovnání reakčních tepel vybraných reakcí sloučenin s konjugovanými a izolovanými dvojnými vazbami), že při delokalizaci dochází ke snížení vnitřní energie systému a tím jeho stabilizaci.

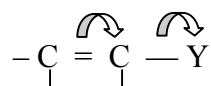
Atomy resp. skupiny atomů, jejichž nevazebné elektronové páry nebo polární násobná vazba jsou v konjugaci s násobnými vazbami $\text{C} = \text{C}$, vyvolávají posun π - elektronů a tento efekt se nazývá *mezomerní resp. konjugační (M - efekt)*. V důsledku toho se zvýší nebo sníží elektronová hustota na reakčním centru a tudíž i reaktivita. Substituenty, které poskytují elektronový pár do konjugace (donory elektronového páru), vykazují kladný mezomerní efekt, substituenty, které elektrony ze sousední dvojné vazby odčerpávají, záporný mezomerní efekt.

Schematické znázornění kladného mezomerního efektu (+ M):



kde X je např. halogen, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ a jejich obdoby.

Schematické znázornění záporného mezomerního efektu (– M):



kde Y je např. $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{C} \equiv \text{N}$.

Atomy resp. skupiny atomů uplatňují I a M – efekty současně, přičemž smysl může být shodný nebo opačný. Záleží pouze na síle každého z nich, který převládne.

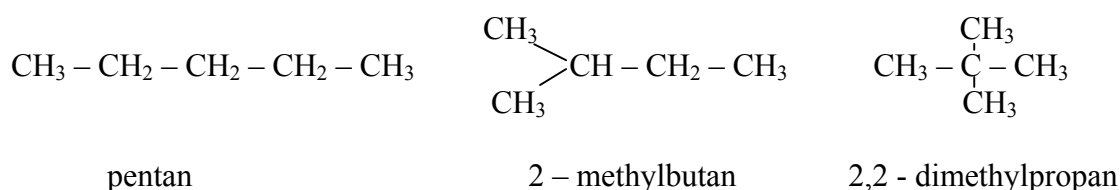
I. 7 Isomerie

V organické chemii rozlišuje isomerie mnoha druhů. V tomto kuzu probereme následující typy:

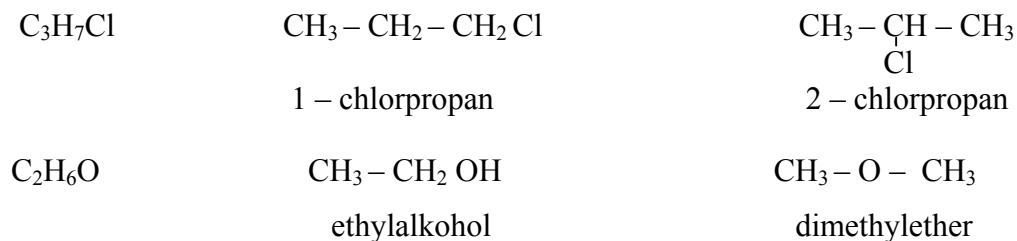
- a) isomery konstituční,
- b) isometry polohové,
- c) isomery konformační – konformery
- d) isomery optické – enantiomery.

a) Isomery konstituční.

Napišeme-li všechny uhlovodíky sumárního vzorce C_5H_{12} dospějeme k tomuto výsledku:



Každá ze sloučenin je chemickým individuem s odlišnými fyzikálními i chemickými vlastnostmi, přestože má stejný sumární vzorec. Tomuto jevu říkáme *konstituční isomerie* a jednotlivé sloučeniny o stejném sumárním vzorci jsou konstitučními izomery, lišící se řazením atomů v molekule. Této definici vyhovují i následující dvojice sloučenin:

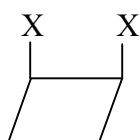
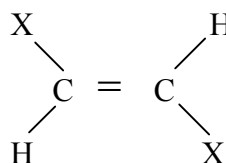
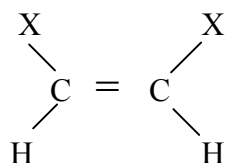


Existují ale i sloučeniny, které mají stejný sumární vzorec, stejnou konstituci, ale liší se prostorovým uspořádáním (často říkáme, že mají rozdílnou konfiguraci). I takové sloučeniny nazýváme isomery a tento jev označujeme jako *prostorová isomerie*.

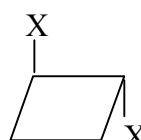
Rozlišujeme dva základní typy *prostorové isomerie*, kterým nejlépe porozumíme na příkladech konkrétních sloučenin:.

b) Polohové isomery (dříve geometrické)

Tyto izomery se liší polohou některých atomů či skupin vzhledem k určité rovině, nejčastěji určené dvojnou vazbou nebo kruhem.



cis -



trans-

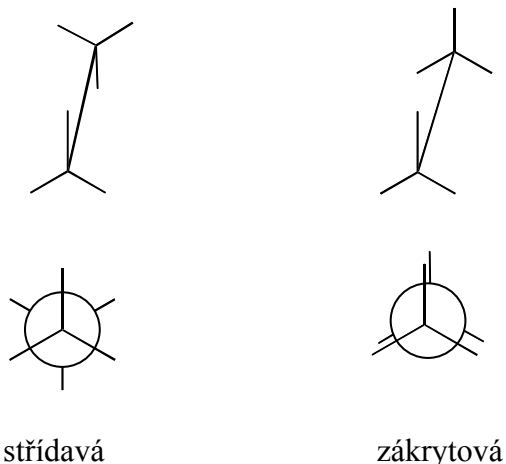
Jde-li o dvě skupiny, hovoříme o izomerech *cis* a *trans*. V případě kruhu předpokládáme, že rovinu definují všechny atomy kruhu, v případě dvojně vazby je rovina definována systémem kovalentních vazeb (více k této problematice u alkenů). Je třeba zdůraznit, že *cis* a *trans* isomery nelze za normálních podmínek vzájemně převádět – jde o chemická individua s různými fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Potíž nastane jde-li o tři a více částic, jak ukazují následující případy. Potom postupujeme tak, že na každém porovnávaném atomu určíme prioritu mezi k němu vázanými (dvěma) substituenty a porovnááme poté pouze dva prioritní substituenty. Jejich vzájemný poměr nazýváme *Z*, jsou-li na téže straně roviny a *E* – jsou-li na stranách opačných (z německých slov „entgegen a zusammen“).

Prioritu určuje postupem, který bude vysvětlen ve stati o optických isomerech (viz dále).

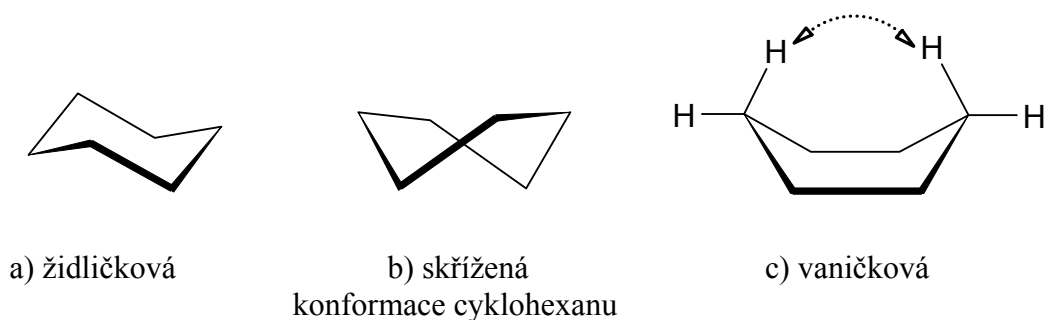
c) Konformační isomery – konformery.

Organické molekuly nejsou zcela ztrnulé (rigidní) útvary, ale s jednotlivými atomy lze do jisté míry pohybovat, aniž se mění konstituce nebo konfigurace. Nejvýznamnější je možnost rotace kolem jednoduchých vazeb mezi atomy, jejímž důsledkem jsou různá prostorová uspořádání molekuly, které nazýváme *konformacemi*. Jednotlivé konformace se liší energetickým obsahem a za normálních podmínek mezi nimi existuje rovnováha. Dále jsou uvedeny jenom některé z nekonečně mnoha konformací (konformačních isomerů) ethanu, lišící se pootočením okolo centrální vazby o 60°. Jednotlivé konformery zapisujeme obvykle jedním ze dvou, dále uvedených způsobů. Při otáčení kolem vazby C-C v ethanu nelzáme dvě význačné konformery, které nazýváme „zákrytová“ (synperiplanární nebo zkráceně syn-) a „střídavá“ (antipe-

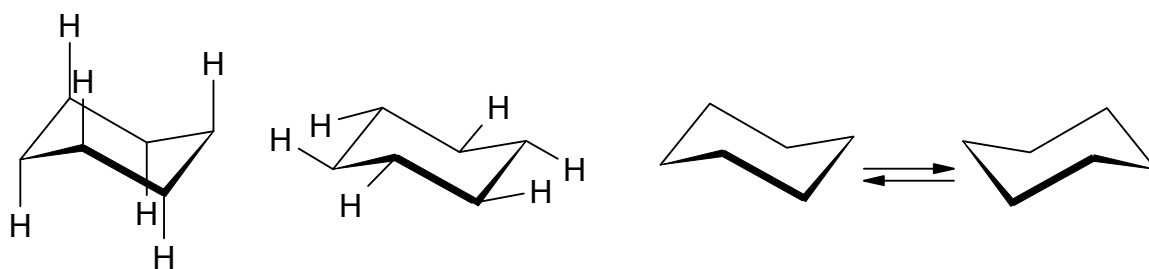
riplanární nebo zkráceně anti-). Z názoru je jasné, že střídavá konformace bude energeticky výhodnější, protože všechny atomy jsou od sebe maximálně vzdáleny.



Představíme-li si rotaci kolem vazby C(2)-C(3) v butanu je situace daleko složitější protože rotující skupiny nejsou stejně velké. U cyklických sloučenin je možnost rotace kolem jednoduchých vazeb omezena jejich spojením do kruhu. U malých kruhů (tří- a čtyřčlenný) jsou vazby napnuté vlivem vynucené deformace vazebného úhlu – tyto kruhy považujeme za planární. U pěti- a šestičlenných kruhů je vynucený úhel velmi blízko ideálnímu stavu pro sp^3 hybridizovaný uhlíkový atom, a proto se tyto kruhy považují za nenapjaté. Pětičlenný kruh je přibližně planární, naproti tomu u šestičlenného kruhu rozeznáváme více podob –konformerů: nejznámější jsou židličková, skřížená a vaničková.



Konformace židličková je výhodnější a budeme se nadále zabývat pouze jí. Rozeznáváme na ní dva typy vazeb axiální (a) a ekvatoriální (e). Všechny objemné substituenty se snaží zaujmout polohy ekvatoriální (vazby axiální jsou rovnoběžné).



a) axiální vazby C-H b) ekvatoriální vazby C-H c) židličkové konformace – rovnováha

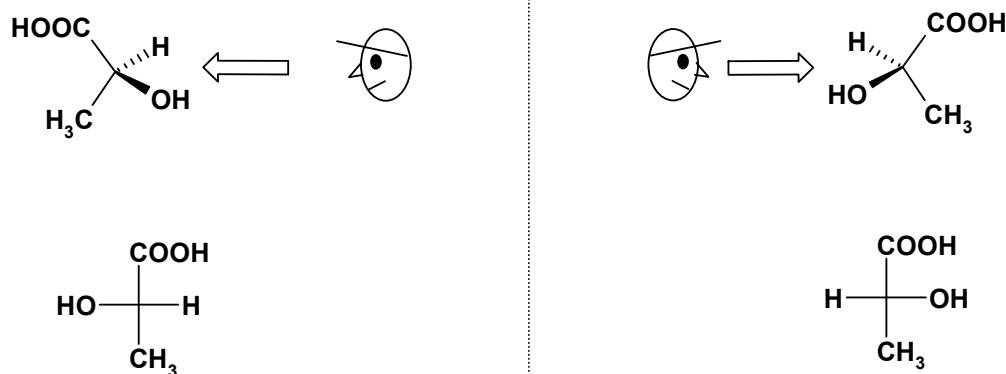
Sedmičlenné a větší kruhy jsou opět nerovinné útvary, zaujímají řadu konformací a nebudeme se s nimi zabývat. Již bylo řečeno, že pro látky acyklické i cyklické platí, že jednotlivé konformery nejsou za normálních podmínek (při 20°C) stabilní, nedají se izolovat a přecházejí rychle jedna v druhou. To je zvláště důležité si uvědomit u dále probíraných isomerů optických – jakýkoliv stereochemický vztah můžeme vyšetřovat pro libovolný konformer. Platí-li pro jeden konformer, platí automaticky pro všechny konformace.

d) Optické isomery – enantiomery.

Existují organické sloučeniny, které existují ve dvou prostorových isomerech, jejichž vzájemný vztah je totožný se vztahem pravé a levé ruky – jsou navzájem zrcadlovými obrazy a bez přerušení některé vazby je nelze přivést ke krytí. Tento vztah se nazývá *chiralita* a takové molekuly nazýváme chirálními. Jednotlivé isomery jsou opticky aktivní (stáčí rovinu polarizovaného světla). Pro chirální sloučeniny nevystačíme se středoškolskou definicí asymetrického uhlíku (uhlík se čtyřmi odlišnými substituenty). Existuje řada sloučenin, které jsou chirální a asymetrický uhlík neobsahují a na druhé straně existuje řada sloučenin, které asymetrický uhlík mají a přesto chirální nejsou. Jak tedy rozeznáme sloučeninu chirální a achirální? Pro účel tohoto textu postačí jednoduché pravidlo:

Chirální sloučenina nemá rovinu ani střed symetrie.

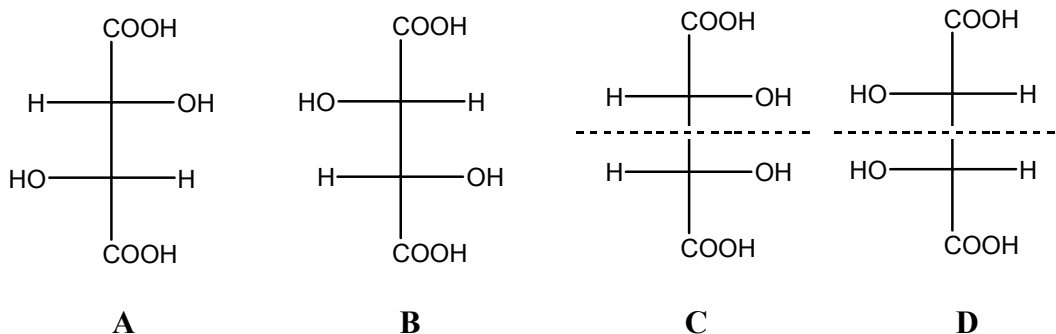
(To pravidlo platí pro libovolnou konformaci zkoumané sloučeniny.) Stačí tedy vyšetřit, nejlépe na modelu dané molekuly přítomnost těchto dvou jednoduchých prvků symetrie a tak lze obvykle snadno rozhodnout o chiralitě dané sloučeniny. Tak například následující molekula – 2-hydroxypropanová kyselina (kyselina mléčná) existuje ve dvou optických isomerech dále nakreslených.



Obr. Optické isomery kyseliny 2-hydroxypropanové (mléčné) – perspektivní zobrazení a přepis do Fischerovy projekce.

Zopakujeme, že používáme dohodnutý způsob zápisu prostorové molekuly: vazby kreslené plnou čarou jsou v rovině nákresny, vazby rozšiřující se (plné klínky) vystupují před nákresnu a vazby čárkované (šrafované klínky) směřují za nákresnu. Všimněme si, že opa optické isomery (enantiomery) se k sobě skutečně mají jako pravá a levá ruka. Mají stejné fyzikální vlastnosti, liší se pouze v tom, že každý otáčí rovinu polarizovaného světla o stejný úhel, ale v opačném smyslu. Jejich směs 1:1, která je opticky inaktivní, se nazývá *racemát*. Ten má často odlišné fyzikální vlastnosti od čistých enantiomerů. Vyjadřování konfigurace pomocí prostorových vzorců je pracné a u složitějších molekul může být i nepřehledné, proto bylo nutné najít způsob, jak zapsat konfiguraci dvourozměrně. Způsob převedení trojrozměrného vzorce do roviny (i naopak) navrhl německý chemik Emil Fischer (1852-1919), zakladatel moderní chemie sacharidů. Postupujeme přitom tak, že hlavní uhlíkatý řetězec představuje svislici, kterou orientujeme obvykle tak, že skupina v nejvyšším oxidačním stavu je nahoře. Atomy resp. skupiny atomů na chirálním atomu zapisujeme tak, jak se nám jeví z pohledu do tupého úhlu vazeb mezi atomy uhlíku (vpravo, vlevo). Uhlíkatý řetězec číslujeme od shora dolů, chirální atom uhlíku zpravidla v projekčním vzorci nevypisujeme. Oba antipody kyseliny mléčné pak napíšeme tímto způsobem, což je znázorněno na Obr

Se zvyšujícím se počtem asymetrických atomů uhlíku (center chirality) se samozřejmě zvyšuje i počet stereoisomerů. Obecně sloučenina, která má ve své molekule n – center chirality může existovat ve 2^n prostorových isomerech. Pro účel tohoto úvodu postačí příklad molekuly se dvěma centry chirality. Takovou sloučeninou je kyselina 2,3-dihydroxybutandiová, která je známá pod řadou názvů v závislosti na uspořádání jednotlivých skupin v molekule. Zapsat ve Fischerově projekci celkem čtyřmi způsoby (A – D).

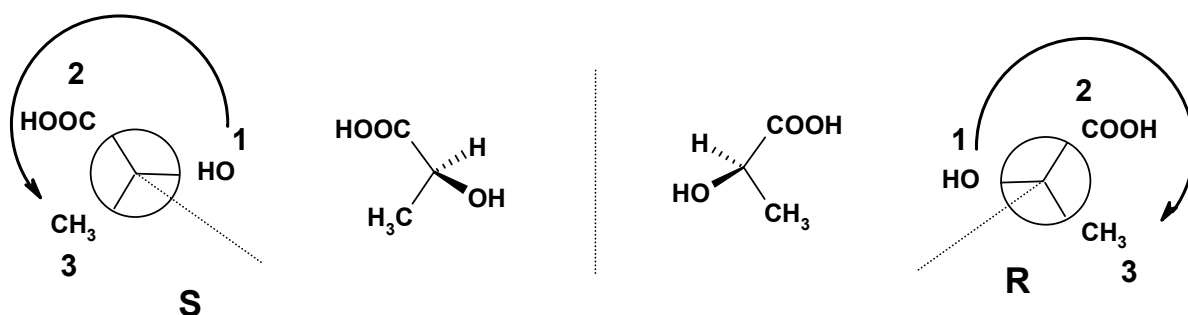


Struktury **A** a **B** představují dvojici enantiomerů, ale struktury **C** a **D**, přestože jsou navzájem zrcadlovými obrazy enantiomery nejsou vzhledem k rovině symetrie procházející středem molekuly kolmo k nákresně. Ve skutečnosti jde o stejnou molekulu jinak umístěnou v prostoru (pootočením vzorce **C** resp. **D** o 180° získáme strukturu totožnou s jejím zrcadlovým obrazem). Takovéto sloučeniny, které přestože obsahují ve své molekule centra chiralit (asymetrické uhlíky) nejsou chirální (opticky aktivní), se nazývají *mesoforma* a kyselina této konfigurace se nazývá mesovinná. Kyselina vinná tedy neexistuje ve čtyřech prostorových izomerech, jak by se mohlo zdát s ohledem na přítomnost dvou center, ale pouze ve třech (dva enantiomery a mesoforma). Postavení dvou substituentů různých od vodíku na opačných stranách (**A** i **B**) nazýváme *threo-*, analogicky postavení na stejné straně (**C** i **D**) nazýváme *erythro-*. Ještě jeden stereochemický pojem je nezbytné si zapamatovat. Je to vztah dvou isomerů sloučeniny se dvěma centry chiralit, které se liší konfigurací pouze na jednom z nich. Tyto isomery nazýváme *diastereoisomery* a platí o nich, že jsou to látky s rozdílnými chemickými vlastnostmi.

Pro přesný název každého z optických isomerů je dnes obecně přijímána metoda, kterou vypracovali Cahn Ingold a Prelog. Nese jejich jméno a vychází z několika dohodnutých pravidel:

- 1) Určení priority substituentů, kde kritériem je hodnota protonového čísla atomu přímo vázaného na centrum chiralit. Jsou-li na centrum chiralit vázány dva stejné atomy, postupujeme po vazbách od centra chiralit tak dlouho, až nalezneme rozdíl v hodnotě protonového čísla připojených substituentů. Stejný princip se používá při stanovení priority substituentů v polohových isomerech **E** a **Z**.
- 2) Na model se díváme vždy ve směru vazby chirální atom – substituent s nejmenším protonovým číslem (většinou vodík). Pro názornost používáme představu, že tato vazba představuje tyč volantu, na jehož obvodě jsou rozloženy další substituenty.

3) Konfiguraci na centru chirality určíme podle toho, jaký směr otáčení volantem vystihuje jejich posloupnost. Směr doprava označujeme symbolem **R** (rectus - pravý), opačný směr symbolem **S** (sinister - levý).



Obr. : Stanovení absolutní konfigurace na centru chiralit (Cahn-Ingold-Prelog).

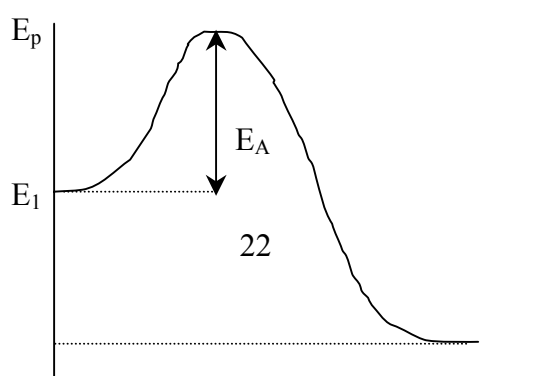
To vše je schematicky znázorněno na obrázku .

I. 9 Základní charakteristika reakcí organických sloučenin

Průběh reakcí organických sloučenin se výrazně liší od reakcí, kterých se účastní pouze sloučeniny anorganické. Zatímco v druhém případě probíhají reakce většinou rychle a často kvantitativně, reakce organických sloučenin probíhají za běžných podmínek většinou pomalu a malými výtěžky. Je to způsobeno tím, že v reakční směsi mohou probíhat i vedlejší reakce, které vedou ke vzniku nežádoucích produktů a reakce vratné, při kterých se ustavuje rovnováha mezi výchozími látkami a produkty. To je důvodem, pro vyjádření průběhu organických reakcí nepoužíváme stechiometrické rovnice, ale pouze reakční schéma, kde nad nebo pod šipkou dle potřeby uvedeme i reakční podmínky (teplota, katalyzátor).

Chemická reakce je obecně děj, při kterém zanikají některé příp. všechny vazby v molekulách výchozích látek (reaktantů) a vznikají vazby nové za vzniku jiných látek (produktů). Reaktanty v organické chemii dělíme obvykle do dvou skupin, a to na substráty (větší organická molekula) a činidla (jednodušší, často anorganická látka, která poskytuje obdobné reakce s celou řadou substrátů). Štěpení vazby je podmíněno dodáním energie, při vzniku vazby se energie uvolňuje, to znamená, že energie soustavy se v průběhu reakce mění.

Změny potenciální energie systému v průběhu reakce znázorňujeme energetickým diagramem:



$$E_2$$

reakční koordináta

Již v obecné chemii jsme poznali, že průběh chemických reakcí posuzujeme z různých hledisek a že otázkami „jak a proč“ chemické reakce probíhají se zabývá chemická termodynamika a chemická kinetika.

Chemická termodynamika se zabývá energetickou bilancí chemických dějů (ΔH resp. ΔG), studiem rovnováh, které se po průběhu děje ustaví a snaží se odpovědět na otázku, zda resp. za jakých podmínek je reakce uskutečnitelná.

Chemická kinetika studuje rychlost chemických reakcí, vliv reakčních podmínek na rychlost a snaží se objasnit reakční mechanismus, tj. sled dílčích kroků, ze kterých se výsledná reakce skládá. Probíhá-li reakce v několika stupních, je stupněm určujícím rychlost reakce stupeň nejpomalejší.

Z energetického diagramu je zřejmé, že aby došlo k chemické reakci, musí částice výchozích látek překonat určitou energetickou bariéru. Výška bariéry (rozdíl mezi počátečním stavem a maximem na energetické křivce) se označuje jako *aktivační energie* E_A .

Pro objasnění reakčního mechanismu se používají dvě obecné teorie.

Starší *srážková teorie* definovala jako základní podmínku pro uskutečnění reakce srážku molekul, přičemž účinné jsou pouze srážky mezi částicemi, které mají dostatečnou energii. Podle *teorie tranzitního stavu* odpovídá maximum na energetickém diagramu nestabilnímu přechodnému útvaru, kterému říkáme *aktivovaný komplex*. Struktura aktivovaného komplexu ukazuje, jakým způsobem dochází k interakci mezi molekulami výchozích látek a které vazby zanikají a které se tvoří. Podle konvence se v reakčních schématech uzavírá struktura tohoto přechodného útvaru do hranatých závorek (viz dále). Protože tranzitní stav má vyšší energii než stav výchozí, je ve většině případů výchozí látky nějakým způsobem aktivovat. Možností je několik, často se používá aktivace teplem (což může mít nepříznivý vliv na polohu rovnováhy), v některých případech světlem. Největší význam má však použití katalyzátorů. Jsou to látky, které se reakcí nemění, ale usnadňují ji právě tím, že vytváří s výchozí látkou aktivovaný komplex, pro který charakteristická podstatně nižší E_a . Pokud katalyzátor a celý systém tvoří jednu fázi mluvíme o katalýze homogenní, v opačném případě o katalýze heterogenní. Typickým příkladem homogenních katalyzátorů, které se uplatňují

v organických reakcích velmi často, jsou kyseliny a zásady. Heterogenní katalyzátory se někdy označují jako katalyzátory kontaktní, protože k reakci dochází na fázovém rozhraní (na povrchu katalyzátoru, který musí proto být co největší).

I. 9. 1 Rozdělení organických reakcí

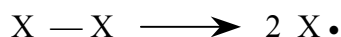
Reakce organických sloučenin rozdělujeme podle různých kritérií:

- 1) podle způsobu zániku původních vazeb
- 2) podle molekularity
- 3) podle charakteru přeměn probíhajících na substrátu

ad 1) Jak již bylo uvedeno výše, chemická reakce je proces, při kterém všechny nebo jen některé vazby v molekulách výchozích látek zanikají a vznikají vazby nové. U většiny organických reakcí *rozhoduje o typu reakčního mechanismu způsob zániku (štěpení) vazeb v molekule činidla.*

Štěpení kovalentní vazby může být

a) *homolytické (radikálové)-vznikají částice s nepárovým elektronem - radikály*



b) *heterolytické (iontové) - vznikají ionty*



Energie, která je potřebná k štěpení vazby na radikály nebo ionty je známá pod názvem *disociační energie*. Tuto energii lze experimentálně změřit a její hodnoty pro všechny druhy běžných vazeb lze nalézt ve fyzikálně-chemických tabulkách.

Reakce, ve kterých se vyskytují ionty, dělíme dále podle toho, který ion jako první atakuje molekulu substrátu na:

a) *nukleofilní* (symbol Nu) – reakci zahajuje anion resp. obecně částice obsahující volné elektronové páry nebo π -elektrony, která se váže na substrát v místě, kde je nedostatek elektronů(kladný náboj).

Mezi nukleofilní činidla patří např. $OH^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, H_2O , $RO^{\ominus}$, $R-\bar{N}H_2$,
 $\text{>C}=\text{C}<$, $-C \equiv C -$

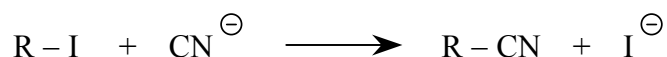
b) *elektrofilní* (symbol E) – reakci zahajuje kation nebo neutrální látka s velkou afinitou k elektronům - proto se váže na místa s největší elektronovou hustotou.

Mezi elektrofilní činidla patří např. $\text{H}^{\oplus}$, $\text{Cl}^{\oplus}$, $\text{NO}_2^{\oplus}$, $\text{R}^{\oplus}$, $\text{RCO}^{\oplus}$, BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3

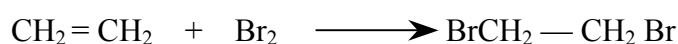
ad 2) Reakční mechanismus představuje sled dílčích kroků, kterým říkáme *elementární reakce*. Pod pojmem molekularita rozumíme obecně počet částic, které se musí srazit, aby elementární reakce proběhla. Nejběžnější jsou reakce *bimolekulární*, ale často se setkáváme i s reakcemi *monomolekulárními*.

ad 3) Podle charakteru změn na molekule substrátu rozlišujeme čtyři základní typy reakcí: substituce, adice, eliminace a přesmyky.

Substituce (S) – náhrada vodíku nebo jiného atomu či skupiny za jiným atomem či skupinou, např.:



Adice (Ad) – spojování dvou molekul (v jedné je obsažena násobná vazba) za vzniku molekuly jediné, např.:



Eliminace (E) – odštěpování obvykle malé termodynamicky stálé molekuly (H_2O , HCl ...) za vzniku produktu obsahujícím násobnou vazbu (opak adice), např.:



Přesmyky – přesun atomů nebo skupin uvnitř jediné molekuly, přičemž sumární vzorec zůstává stejný (přeměna méně stabilní struktury na stabilnější) např.:



Podle typu činidla mohou všechny výše uvedené elementární reakce probíhat radikálovým nebo iontovým mechanismem (elektrofilní, nukleofilní).

V praxi se používá ještě označení řady dalších reakcí např.

a) *oxidace* – reakce, při níž sloučenina přijímá kyslík nebo ztrácí vodík, obecněji reakce, při níž sloučenina předává (ztrácí) elektron.

- b) *redukce* – reakce, při níž sloučenina přijímá vodík nebo ztrácí kyslík, obecněji reakce, při níž sloučenina získává (přijímá) elektron.
- c) *hydrogenace* – zvláštní případ redukce, při níž sloučenina s násobnou vazbou nebo aromatickým jádrem přijímá za přítomnosti katalyzátoru vodík
- d) *kondenzace* – reakce, při které obvykle dochází k prodlužování řetězce (adice + eliminace) a odštěpuje se molekula vody
- e) *pyrolýza* – tepelný rozklad – obvykle za nepřístupu vzduchu
- f) *reakce označované podle činidla* – např. sulfonace, nitrace
- g) *polyreakce* – sled opakujících se reakcí (polymerace, polykondenzace, polyadice)

I. 10 Základní pojmy

Homologická řada – soubor sloučenin, které mají stejný obecný vzorec, podobné vlastnosti a dva po sobě jdoucí členy řady se liší o homologický přírůstek - CH₂.

Funkční (charakteristická) skupina – atom nebo skupina atomů společná pro určitou sérii sloučenin, která je příčinou charakteristických vlastností dané skupiny.

Nasycenost – pojem používaný k popisu struktury obsahující pouze jednoduché vazby mezi atomy uhlíku.

Nenasycenost – pojem používaný k popisu systému obsahujícího násobné vazby (dvojně, trojně) mezi atomy uhlíku.

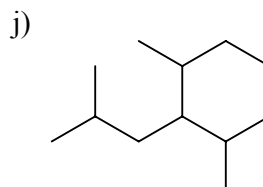
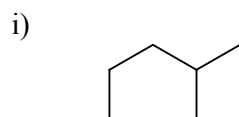
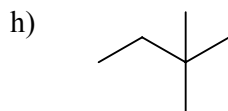
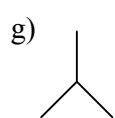
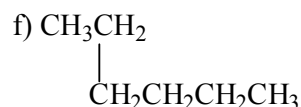
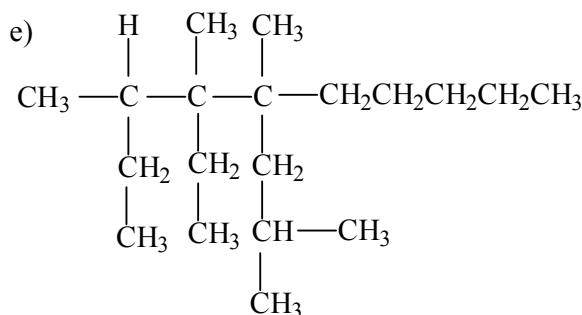
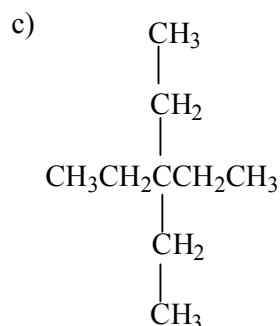
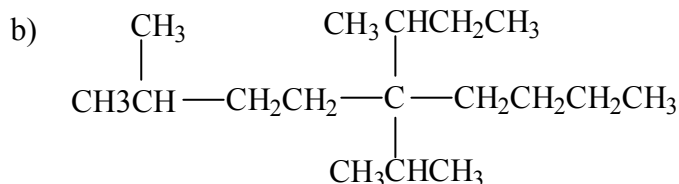
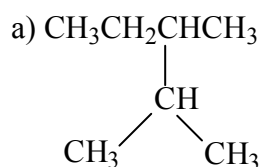
Přednáška 1: Psaní vzorců, názvosloví, konformace. Příklady, problémy

- 1) a) Napište strukturní vzorce 5-ti isomerních hexanů.
 b) Napište strukturní vzorce všech homologů 2-methylbutanu, které z něho lze odvodit-
 - přidáním homologické -CH₂- skupiny.
 - ubráním homologické -CH₂- skupiny.
- 2) Označte primární, sekundární, terciární a kvarterní atomy v následujících sloučeninách:
 a) 2-methylpentan
 b) 3-methylpentan
 c) 3,3-dimethylpentan
- 3) Nakreslete perspektivními vzorci strukturu 2-methylbutanu a 2,3-dimethylbutanu. Který konformer je energeticky nejvýhodnější u každé sloučeniny?
- 4) Jak se bude měnit potenciální energie při rotaci kolem vazby C²-C³ u 2,3-dimethylbutanu.
- 5) Napište strukturní vzorce následujících funkčních skupin (jako alkyl uveďte obecně R).

- a) halogenderivát
b) alkohol
c) thiol
d) ether
e) alken
f) alkyn
g) aromát (aromatická sloučenina)
h) aldehyd
i) keton
j) karboxylová kyselina
k) amid karboxylové sloučeniny
l) amin

Pro každý případ se snažte označit atomy s parciálním kladným a záporným nábojem.

6) Pojmenujte následující sloučeniny:



7) Napište strukturní (zkrácené) vzorce následujících látek, popřípadě názvy opravte!

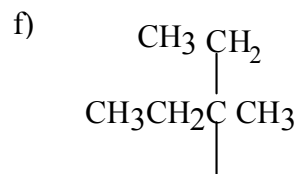
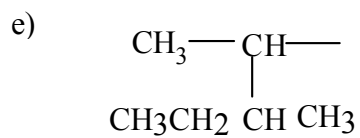
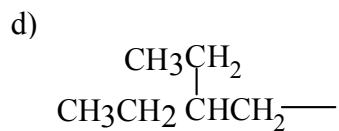
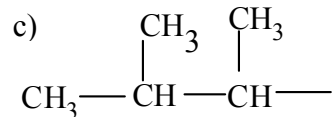
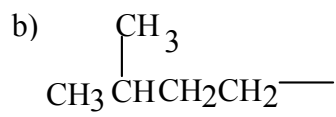
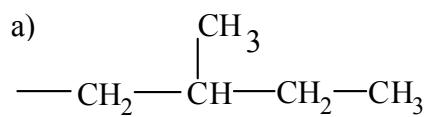
- a) 2-methyl-3-propylpentan
b) 5-(1,1-dimethylpropyl) nonan
c) 2,3,4-trimethyl-4-buthylheptan
d) 4-*terc*-butyl-5-isopropylhexan
e) 4-(2-ethylbutyl) dekan
f) 2,4,4-trimethylpentan
g) 4-butylheptan

8) Napište a pojmenujte všechny isomery C_7H_{16} .

9) Určete primární, sekundární a terciární uhlík v následujících sloučeninách:

- a) ethan b) pentan c) 2-methylbutan d) 3-ethyl-2,2,3,4-tetramethylpentan

10) Pojmenujte následující alkyly a určete, který je *prim*-, *sec*-, *terc*-.



11) Nakreslete perspektivním vzorcem i Newmanovými vzorci.

a) výhodnou i nevýhodnou konformaci propanu.

b) *anti*-, *syn*- a „*gauche*“-butan.