

Projekt Smart Akcelerator 3, registrační číslo: CZ.02.01.02/00/22_009/0004182

Klíčová aktivita Pilotní ověření, pilotní nástroj **Medikem na Cymplu**

11.

Metodický list – workshop č. 11 na téma

Strukturní teorie

Datum konání: 14. 9. 2024

Lektor: Mgr. Jitka Soukupová



Spolufinancováno
Evropskou unií



Ministerstvo
školství, mládeže
a tělovýchovy



Krajské inovační centrum
Karlovarského kraje

Jak to drží pohromadě: Struktura molekul

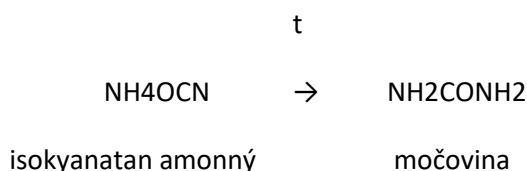
14. 9. 2024

Historie strukturní teorie

Začátky strukturní teorie sahají do 19. století, kdy významní vědci položili základy organické chemie. Francouz **Antoine Laurent de Lavoisier** jako první začal zkoumat strukturu organických látek. Švéd **Jöns Jacob Berzelius** zavedl samotný pojem „organická chemie“.

Další významný pokrok přinesl Němec **Friedrich August Kekulé**, který upřesnil definici organické chemie jako **chemie sloučenin uhlíku**. Také formuloval klíčové koncepty, jako je **čtyřvaznost uhlíku** a schopnost uhlíkových atomů **vytvářet řetězce**. Podobné závěry o čtyřvaznosti uhlíku ve stejné době nezávisle publikoval Skot Alexander Scott Cooper. Kekulé se navíc zabýval strukturou **aromatických systémů** a přispěl k jejich pochopení.

Další významný objev učinil Němec **Friedrich Wöhler**, který poprvé syntetizoval organickou látku (močovinu) z anorganické sloučeniny pouhým zahříváním. Tento experiment zpochybnil tehdy rozšířenou teorii, že organické sloučeniny lze připravit pouze za účasti živých organismů.



Další pokroky v organické chemii

Významným krokem v rozvoji organické chemie byla syntéza kyseliny octové, kterou provedl Němec **Hermann Kolbe**.

Francouz **Marcellin Berthelot** jako první syntetizoval ethyn (acetylen) přímo z prvků, konkrétně uhlíku a vodíku, což znázornil rovnicí: $2\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CH}$.

Německý chemik **Justus von Liebig** objevil **isomerismus**, což je jev, kdy mají dvě nebo více látek stejný chemický vzorec, ale liší se svou strukturou nebo vlastnostmi.

Ruský chemik **Alexandr Michajlovič Butlerov** jako první použil pojem „chemická struktura“.

Skotský vědec **Alexander Crum-Brown** přinesl další významný pokrok, když začal používat **grafické vzorce** pro znázornění struktury izomerů.

Co umějí organické sloučeniny

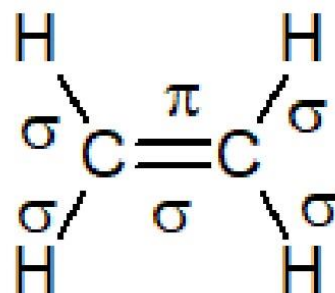
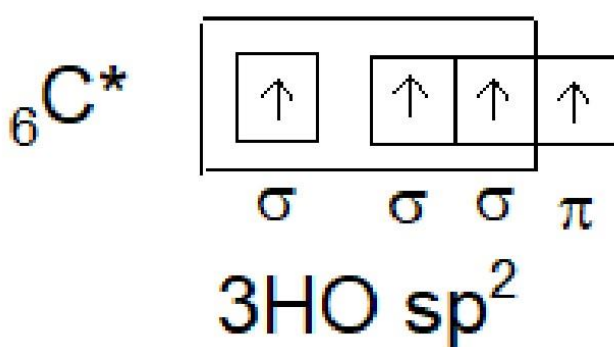
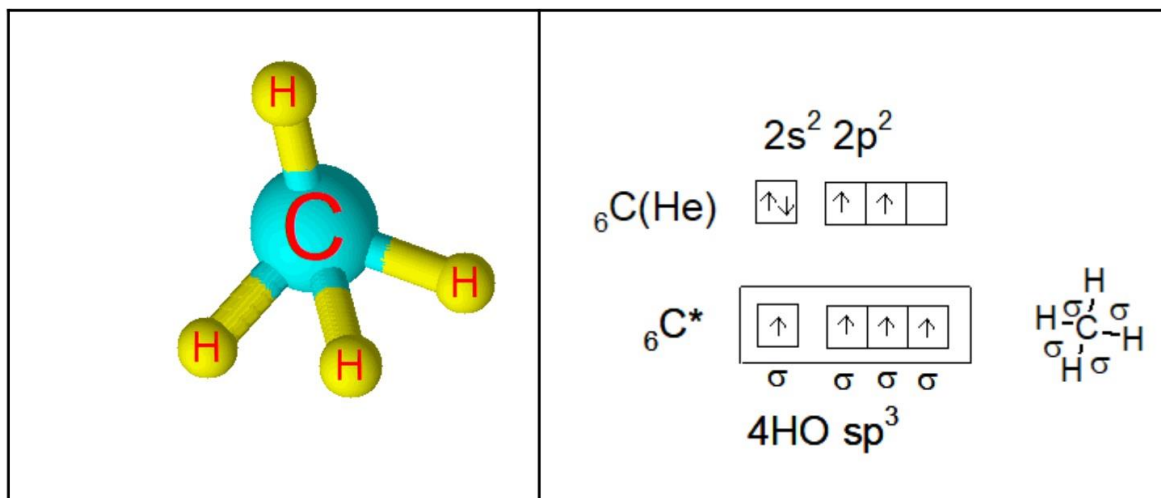
Organické sloučeniny mají několik společných vlastností:

- Mají vysoké teploty tání a varu, což je odlišuje od mnoha anorganických látek.
- Při zahřívání na vyšší teploty se rozkládají, což omezuje jejich stabilitu při extrémních podmínkách.
- Nevedou elektrický proud, protože většina z nich nemá volné elektrony nebo ionty.
- Jejich rozpustnost v polárních a nepolárních rozpouštědlech závisí na jejich struktuře a složení, což ovlivňuje jejich chování v různých prostředích.
- Často jsou jedovaté nebo karcinogenní. Zároveň jsou častěji nehořlavé než hořlavé, což závisí na konkrétní struktuře sloučeniny.
- Organické sloučeniny tvoří základ živých organismů, protože jsou součástí jejich stavebních jednotek.

Hybridní stav uhlíku v organických sloučeninách

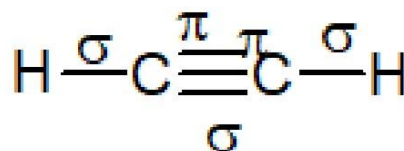
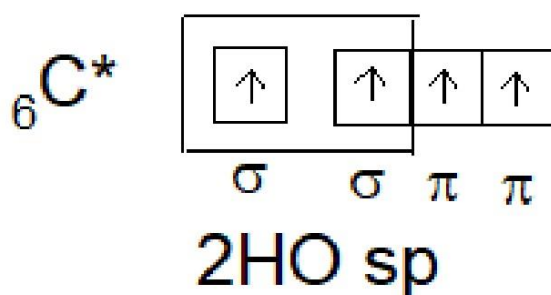
Uhlíkový atom ve všech organických sloučeninách je ČTYŘVAZNÝ

1. Methan CH₄



2. Ethen

3. Ethyn (acetylen)



„Dřív rozbiješ atom, než pomluvu.“
Albert Einstein

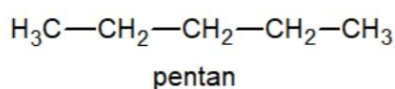
Organické sloučeniny podle struktury

Organické sloučeniny lze rozdělit na dvě základní skupiny podle jejich struktury:

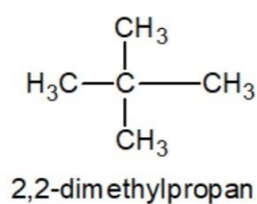
1. Necyklické (acyklické) sloučeniny

Tyto sloučeniny nemají ve své struktuře žádné cyklické útvary. Dále se dělí na:

a) Nerozvětvené sloučeniny, které mají jednoduchý lineární řetězec atomů:

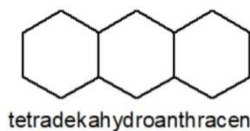
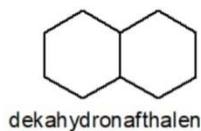
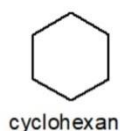


b) Rozvětvené sloučeniny, jejichž struktura obsahuje boční větve nebo postranní řetězce:



2. Cyklické sloučeniny

Tyto sloučeniny obsahují ve své struktuře jeden nebo více cyklů, tedy uzavřené kruhy atomů.



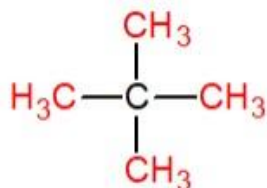
Lokalizované vazby vycházející z atomu uhlíku v organických sloučeninách

typ	elektronová hustota	hybridizace	znázornění	délka vazby
jednoduchá	vazba sigma	sp^3	C - C	0,154 nm
dvojná	vazba sigma a pí	sp^2	C = C	0, 134 nm
trojná	sigma, pí, pí	sp	C $\equiv$ C	0, 121nm

Přítomnost dvou a více dvojných vazeb	
izolovaný systém dvojných vazeb	C = C - C - C = C
KONJUGOVANÝ systém dvojných vazeb	C = C - C = C
kumulovaný systém dvojných vazeb	C = C = C

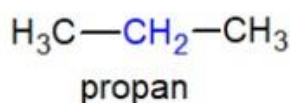
Typy uhlíkového atomu v uhlovodíkovém řetězci

a) **primární uhlík** - z uhlíku vede jen jedna vazba k sousednímu uhlíku

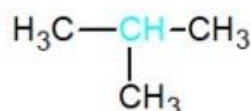


2,2-dimethylpropan

b) **sekundární uhlík** - z uhlíku vedou dvě vazby k sousedním uhlíkům

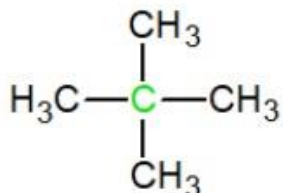


c) **terciární uhlík** - z uhlíku vedou tři vazby k sousedním uhlíkům



1-methylpropan

d) **kvarterní uhlík** - z uhlíku vedou čtyři vazby k sousedním uhlíkům



2,2-dimethylpropan

Organické sloučeniny podle funkčních skupin

1. Uhlovodíky - Uhlovodíky jsou sloučeniny, které obsahují pouze uhlík a vodík.

- a) Nasycené uhlovodíky – Alkany obsahují pouze jednoduché vazby mezi atomy uhlíku.
- b) Nenasycené uhlovodíky – Tyto sloučeniny obsahují násobné vazby mezi atomy uhlíku.
 - I) Alkeny obsahují alespoň jednu **dvojnou vazbu**.
 - II) Alkyny obsahují alespoň jednu **trojnou vazbu**.
 - III) Kombinované nenasycené uhlovodíky obsahují současně dvojnou i trojnou vazbu.
- c) Aromatické uhlovodíky – Tyto sloučeniny obsahují jeden nebo více aromatických kruhů.

2. Halogenderiváty - Halogenderiváty jsou sloučeniny, kde je jeden nebo více atomů vodíku nahrazen atomem halogenu (fluor, chlor, brom nebo jod).

3. Dusíkaté deriváty - Dusíkaté deriváty obsahují místo jednoho nebo více atomů vodíku nitro nebo aminoskupinu.

- a) Nitrosloučeniny obsahují skupinu $-\text{NO}_2$.
- b) Aminy obsahují skupinu $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ nebo atom dusíku (N).

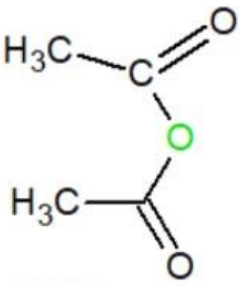
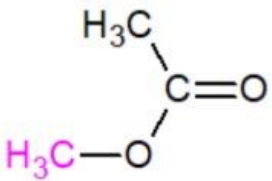
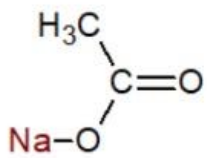
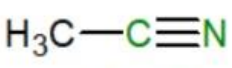
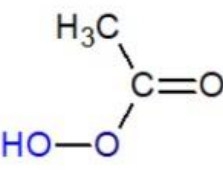
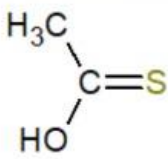
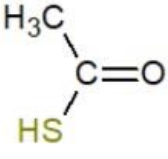
4. Kyslíkaté deriváty - Kyslíkaté deriváty zahrnují různé funkční skupiny obsahující kyslík.

- a) Alkoholy – Obsahují skupinu $-\text{OH}$, která se nikdy nenachází na aromatickém systému.
- b) Fenoly – Obsahují skupinu $-\text{OH}$, která je vždy přítomna na aromatickém systému.
- c) Ethers – Obsahují atom kyslíku vázaný etherově, tj. ve tvaru $-\text{O}-$.
- d) Karbonylové sloučeniny
 - I) Aldehydy obsahují aldehydovou skupinu $-\text{CHO}$.
 - II) Ketony obsahují ketonovou skupinu $>\text{CO}$.
- e) Karboxylové kyseliny – Obsahují karboxylovou skupinu $-\text{COOH}$.
 - I) Substituční deriváty karboxylových kyselin – Karboxylová skupina $-\text{COOH}$ zůstává zachována, přičemž náhrady probíhají v uhlovodíkovém zbytku.

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \quad // \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$ 2-chlorpropanová kyselina	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \quad // \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$ 2-hydroxypropanová kyselina
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad // \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$ 2-oxopropanová kyselina	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \quad // \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$ 2-aminopropanová kyselina (alanin)

II) funkční deriváty karboxylových kyselin - U funkčních derivátů karboxylových kyselin dochází ke změnám v karboxylové skupině (COOH).

acylhalogenidy $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \backslash \\ \text{C}=\text{O} \\ / \\ \text{Cl} \end{array}$ chlorid kyseliny octové acetylchlorid ethanoylchlorid	amidy/imidy $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \backslash \\ \text{C}=\text{O} \\ / \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ amid kyseliny octové acetamid ethanoylamid
anhydridy	estery

 anhydrid kyseliny octové acetanhydrid ethanoylanhydrid	 methylester kyseliny octové methylacetát methylethanoát
solí  octan sodný natrium-acetát natrium-ethanoát	nitrily  acetonitril methylkyanid
peroxokyseliny  kyselina peroxooctová kyselina peroxoethanová acetylhydroperoxid peroctová kyselina	thiokarboxylové kyseliny  kyselina thioctová thionová (ketoforma tautomeru)  kyselina thioctová thiolová (enolforma tautomeru)

5. Sloučeniny obsahující dvojmocnou síru - Do této skupiny patří organické sloučeniny, které obsahují -SH skupinu, nazývanou také thiolová skupina. Tyto látky hrají důležitou roli v biochemických procesech, například při tvorbě disulfidových vazeb, které stabilizují strukturu proteinů.

Organické sloučeniny podle chemické podobnosti

1. Terpeny

Patří sem monoterpeny, diterpeny a další typy až po polyterpeny.

2. Steroidy

3. Alkaloidy

4. Sacharidy

5. Peptidy

6. Lipidy

7. Antibiotika

8. Vitaminy

9. Další látky

Typy vzorců organických sloučenin

1. Stechiometrický (empirický) vzorec

Tento vzorec udává nejmenší poměr atomů jednotlivých prvků v molekule. Například látky s empirickým vzorcem CH_2O zahrnují jak glukózu, tak kyselinu octovou.

2. Molekulový (sumární) vzorec

Molekulový vzorec vyjadřuje skutečný počet atomů jednotlivých prvků v molekule.

a) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - glukóza

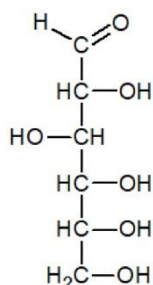
b) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ - kyselina octová

3. Funkční (racionální) vzorec

Tento typ vzorce zdůrazňuje přítomné funkční skupiny, které určují chemické vlastnosti sloučeniny.

a) Glukóza

b) Kyselina octová - $\text{CH}_3\text{-COOH}$



4. Strukturní vzorec

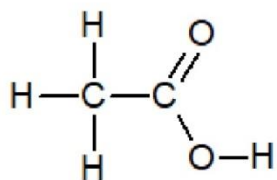
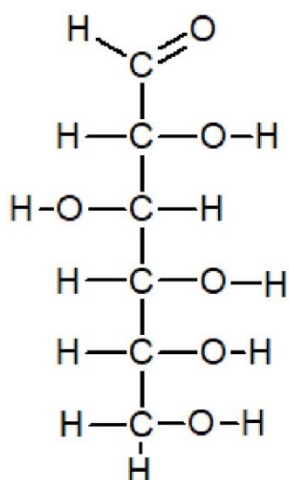
Strukturní vzorec zobrazují strukturu sloučeniny včetně vazeb mezi atomy.

A) Strukturní **konstituční** vzorec - Tyto vzorce znázorňují všechny vazby ve sloučenině.

a) Glukóza

b) Kyselina octová

*„Láska je jako antibiotika,
potřebuješ jí k životu
a po čase si na tom vybuduješ závislost“*



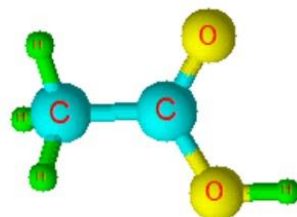
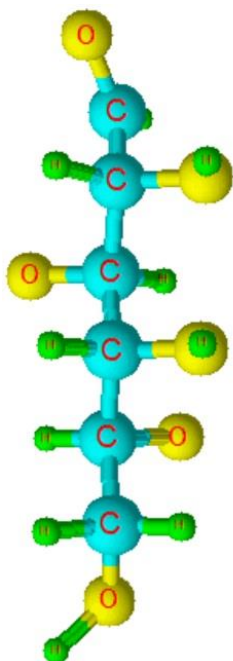
B) Strukturní **elektronové** vzorce - Tento typ vzorce ukazuje nejen všechny vazby, ale i elektronové páry ve sloučenině. U glukózy a kyseliny octové mají všechny atomy kyslíku znázorněny dva volné elektronové páry.

5. Geometrické (prostorové) vzorce

Geometrické vzorce poskytují informace o úhlech a prostorovém uspořádání atomů ve sloučenině.

a) Glukóza

b) Kyselina octová



Izomerie

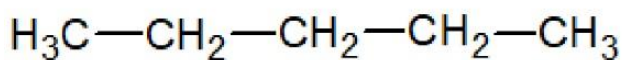
Izomery jsou sloučeniny, které mají stejný molekulový vzorec, ale odlišnou strukturu. Z této rozdílné struktury vyplývají odlišné fyzikální a chemické vlastnosti.

A) Konstituční izomerie

Konstituční izomery se liší způsobem uspořádání atomů v molekule, tedy svou konstitucí.

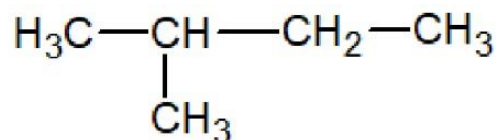
1) Řetězové konstituční izomery

Tyto izomery se liší uspořádáním uhlíkového řetězce. Například molekulový vzorec C_5H_{12} může odpovídat několika různým strukturám.



pentan

tv = 0°C

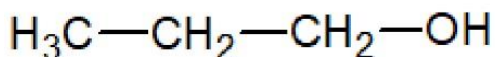


2-methylbutan

tv = 12°C

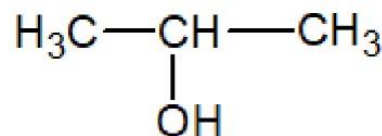
2) Polohové konstituční izomery

U těchto izomerů se liší poloha násobné vazby **NEBO** substituentu na uhlíkovém řetězci. Například molekulový vzorec C_3H_8O může představovat sloučeniny s různou polohou hydroxylové skupiny.



propan-1-ol

tv = 97,1°C

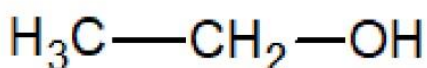


propan-2-ol

tv = 82,3°C

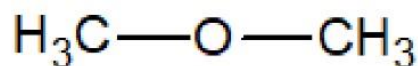
3) Radikálové (skupinové) izomery

Tyto izomery se odlišují typem funkční skupiny přítomné v molekule. Příkladem je molekulový vzorec C_2H_6O , který může odpovídat alkoholu (etanolu) nebo etheru (dimethyletheru).



ethanol

tv = 78,3°C

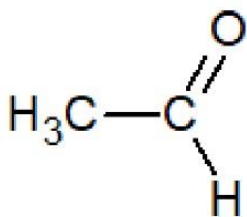


dimethylether

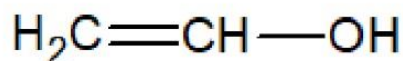
tv = -24°C

4) Tautomerie

Tautomerie je zvláštní případ izomerie, kdy se izomery liší jak polohou násobné vazby, tak polohou substituentu v uhlíkovém řetězci. Například molekulový vzorec C_2H_4O může odpovídat dvěma různým tautomerům.



acetaldehyd
ketoforma tautomeru
tv = 20,2°C



ethenol
enolforma tautomeru
tv = 23,5 °C

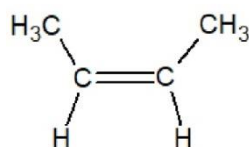
B) Konfigurační (prostorová) izomerie = stereoizomerie

Konfigurační izomerie, označovaná také jako stereoizomerie, zahrnuje sloučeniny, které mají stejnou konstituci, ale liší se prostorovým uspořádáním atomů v molekule, tedy konfigurací.

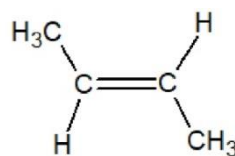
1) Geometrická izomerie (cis-trans) (Z-E), diastereomery - Geometrická izomerie se týká polohy substituentů kolem dvojné vazby, u níž není možná rotace. Izomery nejsou zrcadlovými obrazy.

molekulový vzorec C_4H_8

konstituční vzorec $CH_3-CH=CH-CH_3$ but-2-en



(2Z)-but-2-en
cis-but-2-en
tv = 4°C



(2E)-but-2-en
trans-but-2-en
tv = 1°C

2) Optická izomerie, enantiomery, optické antipody - Optická izomerie se týká izomerů, které stáčí rovinu polarizovaného světla buď doprava (+), nebo doleva (-). Sloučeniny jsou si zrcadlovými obrazy. Optický izomer obsahuje minimálně jeden chirální uhlík, který se označuje hvězdičkou. Chirální uhlík je takový, z něhož vedou 4 vazby a na jejich koncích jsou 4 různé atomy nebo atomové skupiny. Poslední chirální uhlík:

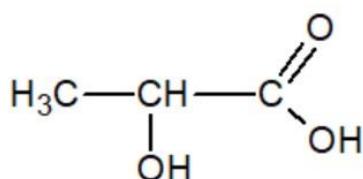
Konvence D/L:

- Pokud má na posledním chirálním uhlíku například OH skupinu vpravo, jde o **D** izomer.
- Pokud má na posledním chirálním uhlíku například OH skupinu vlevo, jde o **L** izomer.

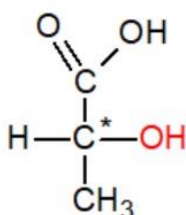
Neplatí obecné pravidlo, že D-řada je pravotočivá a L-řada levotočivá.

Příklad: Molekulový vzorec $C_3H_6O_3$

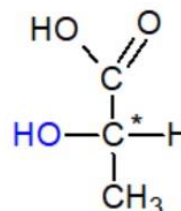
konstituční vzorec



2-hydroxypropanová kyselina
kyselina mléčná



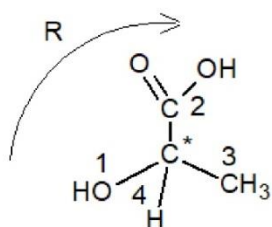
D-2-hydroxypropanová kyselina
D- kyselina mléčná
pravotočivá +



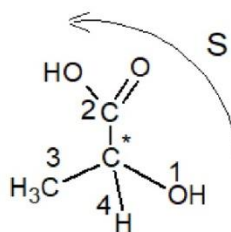
L-2-hydroxypropanová kyselina
L- kyselina mléčná
levotočivá -
produkt mléčného kvašení

Konvence R/S - Tento systém je pojmenován podle Cahna, Ingolda a Preloga krátce CIP systém nebo R/S systém.

R - Pravotočivost, S - Levotočivost. Nejdůležitější je atomové číslo prvků vázaných k chirálnímu uhlíku (např. OH > NH₂ > CH₃ > H). Prvek s nejnižší prioritou se označuje jako 4, s nejvyšší 1 a čísla 2 a 3 jdou za sebou dle klesající priority: kyselina mléčná: OH má prioritu 1, H má prioritu 4, COOH má prioritu 2, CH₃ má prioritu 3.



R-2-hydroxypropanová kyselina

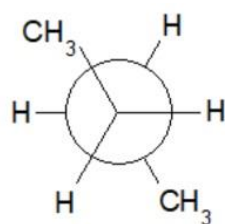


S-2-hydroxypropanová kyselina

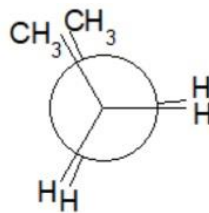
C) Konformace (rotační izomerie)

Konformace označuje jev, při kterém dochází ke změně prostorového uspořádání molekuly v důsledku úplné nebo částečné rotace kolem jednoduché vazby. Tímto způsobem vznikají různé konformery, přičemž vždy existují dva extrémní případy konformerů.

1) Konformace zákrytová/nezákrytová - Tento typ konformace vyplývá z rotace o 360° kolem jednoduché vazby. Jako příklad lze uvést Newmanovu projekci ethanu, která znázorňuje prostorové uspořádání atomů při této rotaci.

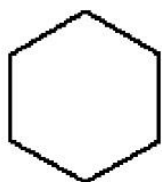


nezákrytová
konformace



zákrytová
konformace

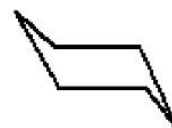
2) Konformace židličková/vaničková - Tento typ konformace vzniká při částečné rotaci kolem jednoduché vazby v cyklických sloučeninách.



cyclohexan



cyklohexan
konformace
vanička



cyklohexan
konformace
židlička

Klasifikace organických reakcí

A) Podle druhu přenášených částic:

1) Acidobazické / protolytické / neutralizace

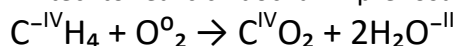
Tyto reakce jsou charakterizovány přenosem protonu H^+
= proton; $CH_3COOH + NaOH \rightarrow H_2O + CH_3COONa$

2) Srážecí / precipitační reakce

Tento typ reakce zahrnuje přenos iontů, při kterém zároveň vzniká málo rozpustný produkt.

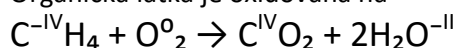
3) Redoxní reakce

Při těchto reakcích dochází k přenosu elektronů e^-



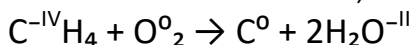
a) Úplná oxidace

Organická látka je oxidována na



b) Neúplná oxidace

Oxidační stav uhlíku se změní, ale nevznikají nejstabilnější oxidy

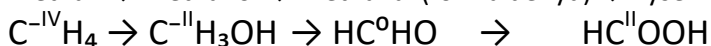


c) Autooxidace

Tento typ neúplné oxidace zahrnuje postupnou oxidaci alkanu na alkohol, karbonylovou sloučeninu a nakonec na karboxylovou kyselinu. Počet uhlíků v molekulách se při této reakci nemění.

Schéma:

Methan $\rightarrow$ Methanol $\rightarrow$ Methanal (formaldehyd) $\rightarrow$ Kyselina methanová (mravenčí)



Poznámka: Autoredukce probíhají opačným směrem.

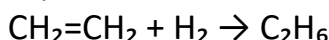
4) Komplexometrické reakce

Při těchto reakcích je přenášena částicí ligand. Příkladem je vznik oxyhemoglobinu.

B) Podle reakčního mechanismu:

- 1) **Adice** - Při adičních reakcích dochází ke spojení dvou nebo více látek, přičemž alespoň jedna z nich obsahuje násobnou vazbu. Násobná vazba během reakce zaniká a mění se hybridní stav uhlíku.

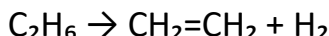
Například:



- Váže-li se HCl: *hydrochlorace*
- Váže-li se H₂: *hydrogenace*
- Váže-li se H₂O: *hydratace*

- 2) **Eliminace** - Eliminace je opakem adice. Během reakce dochází k odštěpení atomů nebo skupin atomů a vzniká násobná vazba. Také se mění hybridní stav uhlíku.

Například:



- Odštěpuje-li se HCl: *dehydrochlorace*
- Odštěpuje-li se H₂: *dehydrogenace*
- Odštěpuje-li se H₂O: *dehydratace*

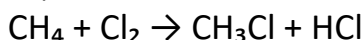
- 3) **Přesmyk (izomerace)** - Přesmyk je intramolekulární substituce, při níž dochází k přeskupení atomů v molekule, aniž by se změnil její molekulový vzorec.

Například:



- 4) **Substituce** - Při substituci dochází k náhradě jednoho nebo více atomů jinými atomy nebo skupinami atomů. Hybridní stav uhlíku se nemění.

Například:

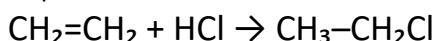


- Vyměňuje-li se Cl: *chlorace*
- Vyměňuje-li se NO₂: *nitrace*

C) Podle vnějších změn při reakci:

1. **Syntéza** - Syntéza je skladná reakce, při které je počet reaktantů větší než počet produktů.

Například:



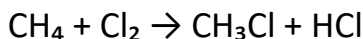
2. **Analýza** - Analýza je rozkladná reakce, při níž je počet produktů větší než počet reaktantů.

Například:



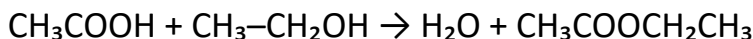
3. **Substituce** - Substituce je reakce, při níž jeden reaktant vytěsňuje z druhého atom nebo atomovou skupinu.

Například:

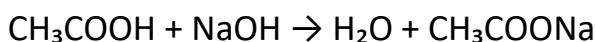


4. **Konverze** - Konverze je dvojitá substituce.

Esterifikace:



Neutralizace:



Činidla v organické chemii, jejich vznik a mechanismy reakcí

V organické chemii jsou reaktanty obvykle rozděleny na dvě části:

- **Reaktant** – organická látka, která se účastní chemické reakce.
- **Činidlo** – zpravidla anorganická látka, která chemickou reakci umožňuje.

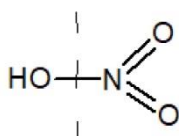
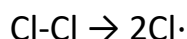
1) Homolytická (radikálová) činidla - Homolytická činidla vznikají procesem nazývaným **homolýza**, při kterém dochází ke štěpení chemické vazby na částice s nepárovými elektrony, tzv. **radikály R**.

Homolýzu lze často iniciovat například UV zářením.

Charakteristika činidla:

Homolytická činidla jsou obvykle symetrické molekuly, které se štěpí na dvě symetrické částice.

Příklad:



Proč k tomu dochází?

Elektronegativita atomů kyslíku (3,5) a sousedního dusíku (3,1) je si velmi blízká, což umožňuje toto specifické štěpení.

2) Heterolytická (iontová) činidla - Heterolytická činidla vznikají procesem nazývaným **heterolýza**, při kterém dochází ke štěpení nesymetrické molekuly na **kladnou**, tzv. **elektrofilní částici** a **zápornou**, tzv. **nukleofilní částici**.



a) Elektrofilní částice - mají vždy kladný náboj a obecně se značí jako E^+

(H^+ , Cl^+ , CH_3^+ , atd)

b) Nukleofilní částice - mají záporný náboj nebo volný elektronový pár a obecně se značí jako **Nu** (Cl^- , $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, atd)

Jak fungují organické reakce

holomyltické reakce	heterolytické reakce	
radikálový mechanismus R·	elektrofilní mechanismus E⁺	nukleofilní mechanismus Nu
iniciace: vznik radikálu $\text{Cl}-\text{Cl} \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$	iniciace: vznik elektrofilní částice $\text{H}-\text{Cl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	iniciace: vznik nukleofilní částice $\text{H}-\text{Cl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
propagace: přenesení radikálu na organickou látku $\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$	propagace: přenesení kladného náboje na organickou látku $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2^+$	propagace: přenesení záporného náboje na organickou látku $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}(\text{Cl})=\text{CH}^-$
terminace: zánik všech radikálů $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$	terminace: zánik všech nábojů $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	terminace: zánik všech nábojů $\text{CH}(\text{Cl})=\text{CH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}(\text{Cl})=\text{CH}_2$

Elektronové posuny v molekulách

1. Indukční efekt I-efekt

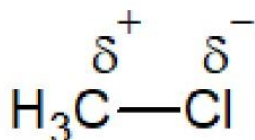
Indukční efekt označuje posun valenčních elektronů v sigma vazbě, tedy elektronů, které se nacházejí přímo na spojnici jader atomů. Tento posun vzniká v důsledku polární kovalentní vazby, což znamená, že jeden z atomů přitahuje sdílené elektrony silněji než druhý.

Indukční efekt se vyskytuje ve všech organických sloučeninách, které kromě uhlíku obsahují alespoň jeden další atom jiný než vodík. Znalost tohoto efektu nám pomáhá předvídat mechanismy chemických reakcí, kterým může daná sloučenina podléhat.

a) Záporný indukční efekt (-I-efekt)

Záporný indukční efekt nastává, pokud určitý atom nebo skupina atomů přitahuje vazebné elektrony silněji než uhlík. V důsledku toho se na **uhlíku** vytvoří **parciální kladný náboj δ^+** (má nižší elektronegativitu) a na jeho **vazebném partnerovi** **parciální záporný náboj δ^-** (má vyšší elektronegativitu).

Vyhledej v tabulkách elektronegativity: uhlíku, kyslíku, chloru, dusíku, síry



-I efektem se projevují atomy nebo atomové skupiny, které ve své struktuře neobsahují násobnou vazbu, tedy: **-NH₂ (aminoskupina)**, **-OH (hydroxyskupina)**, **-X (halogeny)** atd.

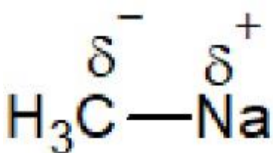
Důsledek: Protože uhlík s parciálním kladným nábojem δ^+ přitahuje částice s parciálním záporným nábojem δ^- , reaguje nejčastěji s nukleofilními činidly. Typická reakce zahrnuje **nukleofilní záměnu** skupin jako $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ nebo $-\text{X}$ za jiné skupiny prostřednictvím nukleofilního mechanismu.

b) Kladný indukční efekt (+I-efekt)

Kladný indukční efekt je přesným opakem záporného indukčního efektu. V tomto případě má uhlík záporný parciální náboj δ^- (vyšší elektronegativita) a jeho vazebný partner kladný parciální náboj δ^+ .

+I-efekt vykazují kovy a rozvětvené uhlovodíkové zbytky

$-\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$ atd

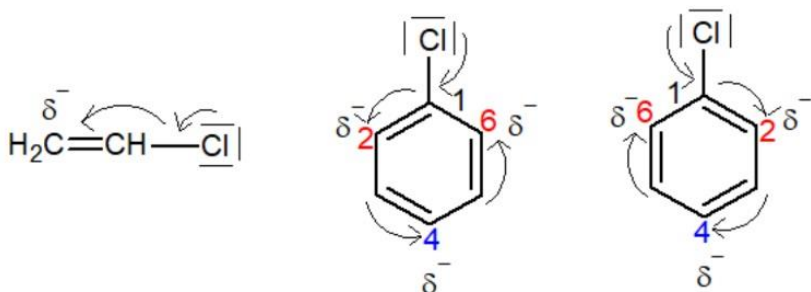


2. Mezomerní/konjugální efekt (M-efekt)

Mezomerní efekt označuje posun valenčních elektronů π vazby (tedy elektronů, které se nacházejí nad a pod spojnici jader atomů). Tento posun může nastat pouze za přítomnosti **konjugovaného systému dvojných vazeb**, kde existuje delokalizovaný systém zahrnující dvojnou vazbu a volný elektronový pár nebo násobnou vazbu funkční skupiny. U sloučenin obsahujících aromatický systém se na základě tohoto efektu třídí funkční skupiny do I. a II. třídy (viz dále). Znalost mezomerního efektu je klíčová pro určení pozice, do které bude reakce probíhat, a pro stanovení jejího mechanismu. V případě tohoto efektu dochází k reakcím **elektrofilním mechanismem**.

a) Kladný mezomerní efekt (+M-efekt)

Kladný mezomerní efekt nastává, pokud volný elektronový pár prvku přispívá do konjugace svými π elektrony. Tento přenos způsobuje posun **záporného parciálního náboje δ^-** směrem k uhlíku v molekule. U aromatických systémů dochází k posunu do poloh ortho a para. Skupiny, které poskytují do konjugace své π elektrony, se projevují +M-efektem a jsou označovány jako substituenty **I. třídy**. Tyto skupiny **neobsahují** ve své funkční skupině násobnou vazbu. Mezi ně patří například: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{X}$ atd.



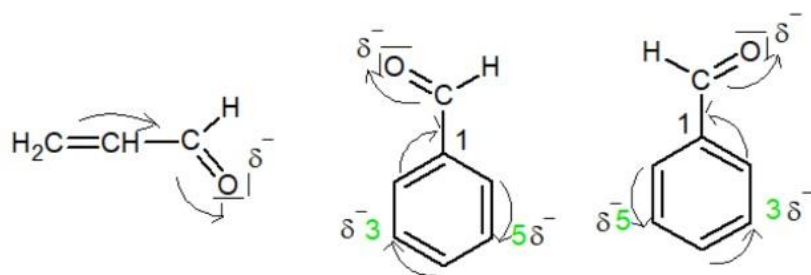
polohy **2-** a **6-** označujeme, jako polohy **ortho o-**

polohu **4-** označujeme, jako polohy **para p-**

b) Záporný mezomerní efekt (-M-efekt)

Záporný mezomerní efekt nastává, pokud násobná vazba funkční skupiny odebírá π elektrony z konjugace. Tento proces způsobuje posun **záporného parciálního náboje δ^-** směrem na uhlík funkční skupiny. U aromatických systémů dochází k posunu do poloh meta. Skupiny, které odčerpávají π elektrony, se projevují -M-efektem a jsou označovány jako substituenty **II. třídy**. Tyto skupiny **obsahují** ve své funkční skupině násobnou vazbu. Mezi ně patří například:

-CHO, -COOH, -CN, -NO₂ atd.



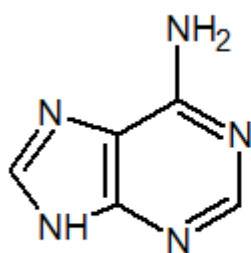
polohy 3- a 5- označujeme, jako polohy **meta m-**

„V mé mysli nikdy nevznikaly pochybnosti o darwinovském chování molekul. A jestliže je to pravda zde, pak to musí platit v celém vesmíru.“
Melvin Calvin

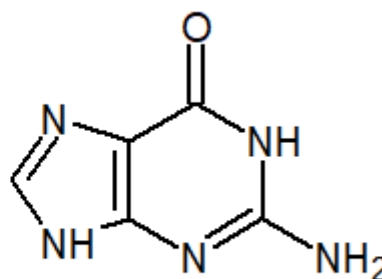
Pracovní list

Strukturní teorie

1. Výpočtem srovnaj hmotnostní zlomek dusíku v kyanatanu amonném NH_4CNO a v močovině NH_2CONH_2
2. Výpočtem srovnaj hmotnostní zlomek dusíku v purinových bázích DNA

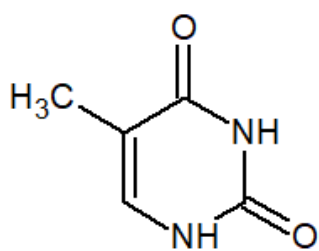


adenin

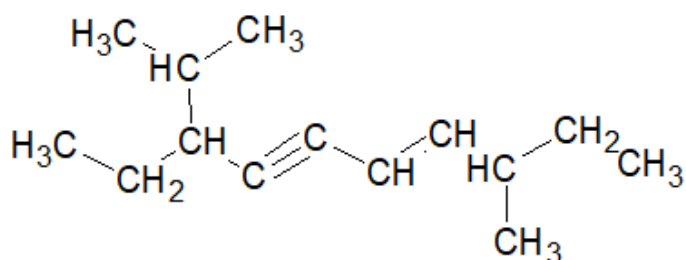


guanin

3. Urči empirický a racionální vzorec sloučeniny obecného vzorce $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$, jestliže znáš hmotnostní zlomky prvků ve sloučenině: $w(\text{C}) = 75,9 \%$, $w(\text{H}) = 6,3 \%$ a $M_r = 79$
4. Napiš alespoň dva možné strukturní vzorce sloučenin s molekulovým vzorcem $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Zjisti vlastnosti těchto sloučenin a porovnej je mezi sebou. Navrhni, jak bys sloučeniny separoval, kdys je měl v jedné směsi. Sloučeniny rozříd do derivátů uhlovodíků.
5. Ze strukturních vzorců sloučenin urči:
 - a) empirický vzorec
 - b) molekulový vzorec
 - c) racionální vzorec - když jej lze určit
 - d) geometrický vzorec - doporučuji chemsketch



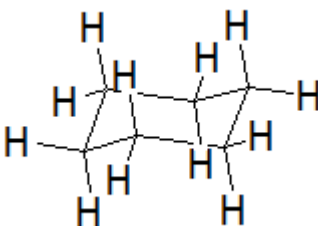
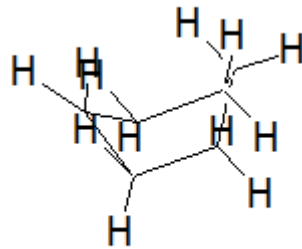
thymin

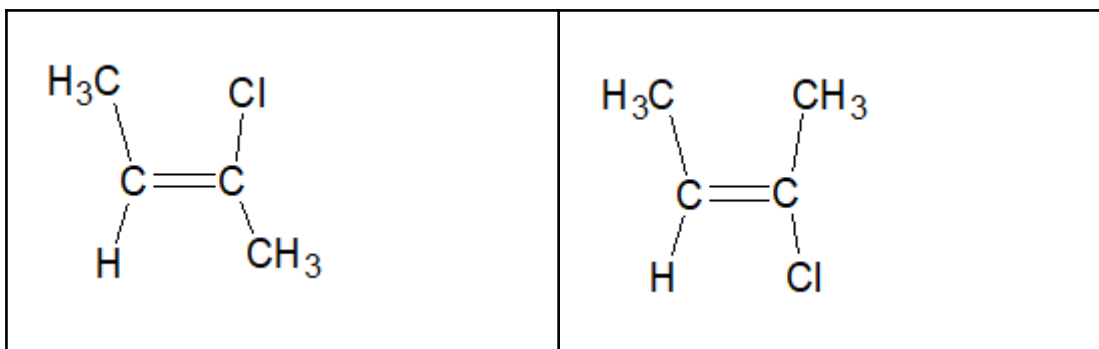


(4E)-8-ethyl-3,9-dimethyldek-4-en-6-yn

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ pentan-1-amin	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O} \end{array}$ butanová kyselina k. máselná
---	---

6. U dvojic sloučenin urči typ izomerie, molekulový vzorec, teplotu tání. Svoji volbu typu izomerie zdůvodni. Dále určuj primární až kvartérní uhlík ve sloučenině.

a)	
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
b)	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$
c)	
	



7. Určijte ve sloučeninách typ uspořádání dvojných vazeb

a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$
b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$
c) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$

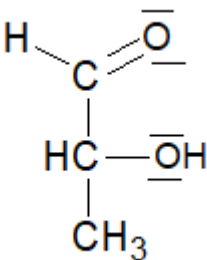
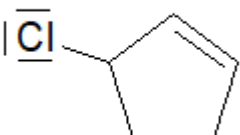
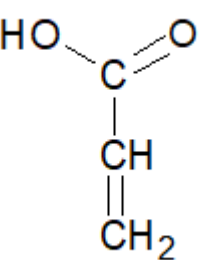
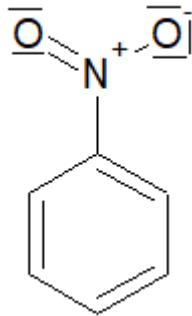
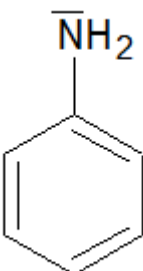
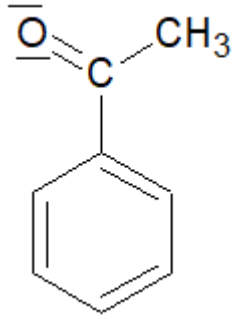
8. Určete, zda jde o elektrofilní, nukleofilní či radikálovou částici:

CH_3COO^-	NH_2^-	$\cdot\text{OH}$
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$	Br^+	NO_2^+

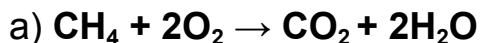
9. Určete polaritu vazby a na základě toho rozhodněte, jakému mechanismus může uhlík z vazby podléhat

a) C - F
b) C - C
c) O = O
d) C - NH_2
e) C - NO_2
f) C - Li

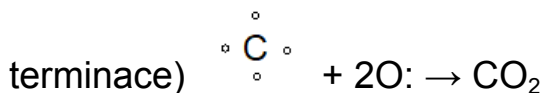
10. Ve sloučeninách určujete indukční a mezomerní efekt. Pozor! Ve všech sloučeninách bude možné určit indukční efekt, ale mezomerní ne - nezapomeňte vždy zkontrolovat, zda vy systému je/není konjugovaný systém

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	
	
	

11. Určujte typy a mechanismy reakcí (mechanismy jsou zjednodušené):



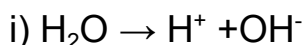
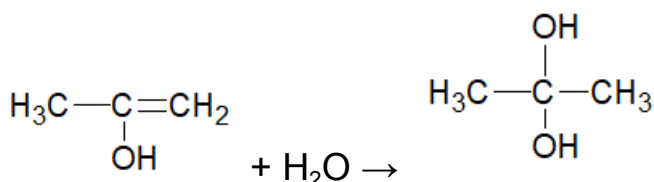
iniciace) $2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{O}^\bullet$:



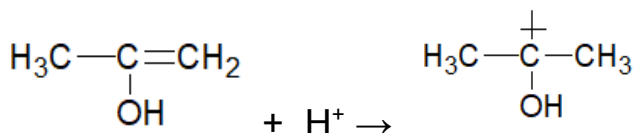
realita str.4 a 5:

<https://www.nature.com/articles/s41467-020-19497-z>

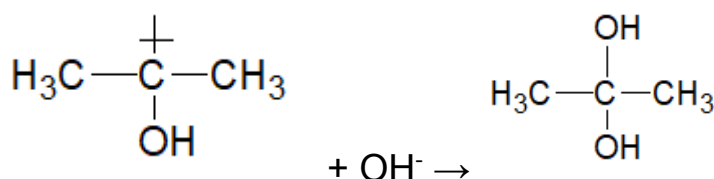
b)



p)



t)



https://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/Opora_OCH_I_Systematicka_cast_2017.pdf

12. Laboratorní cvičení:

Důkaz přítomnosti vodíku a uhlíku v organických látkách

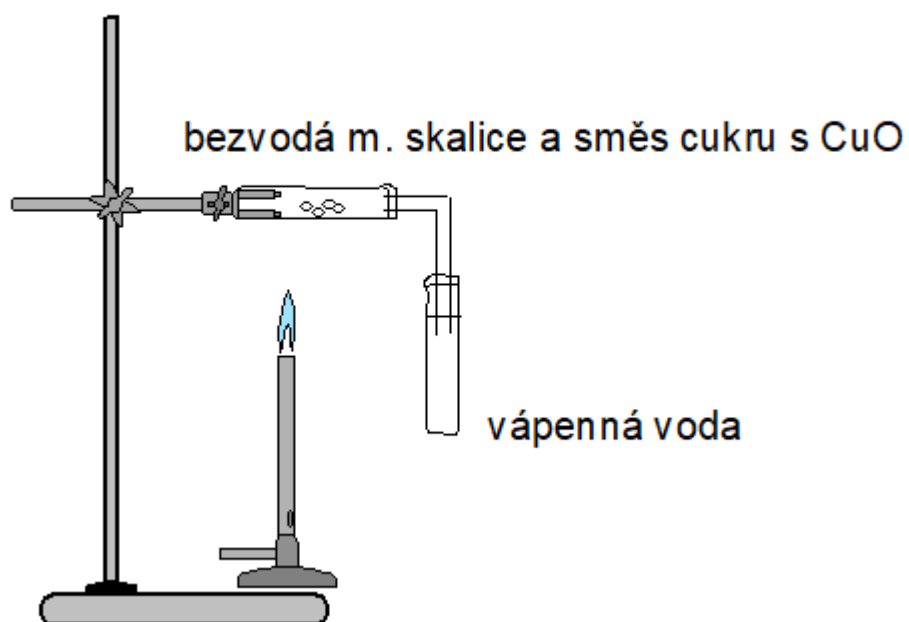
Pomůcky: Zkumavky, trubice, zátka, lžička, stojan, kahan, zápalky.

Chemikálie: manosa, škrob, CuO, bezvodá modrá skalice, vápenná voda ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Pracovní postup:

Sestavte aparaturu podle uvedeného schématu (Obr. 1) nebo podle ukázkové aparatury v laboratoři. Do vodorovné zkumavky navažte směs práškového oxidu měďnatého a manosa v hmotnostním poměru manosa : CuO = 1 : 2. (celková hmotnost směsi 3g). K ústí vodorovné zkumavky dejte na špičku lžičky bezvodého síranu měďnatého a zkumavku uzavřete zátkou s otvorem na trubičku k odvodu

plynu. Svislou zkumavku naplníme zhruba do poloviny vápennou vodou a propojíme celou aparaturu. Zapalte kahan a dno vodorovné zkumavky zahříváme.



Úkol 1: Jak se změní barva bezvodé modré skalice a proč?

Úkol 2: Jak se změní barva cukru a proč?

Úkol 3: Jak se změní barva vápenné vody a proč?

Test

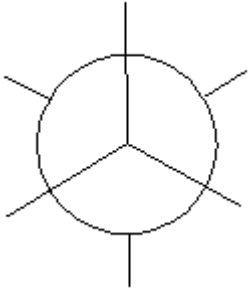
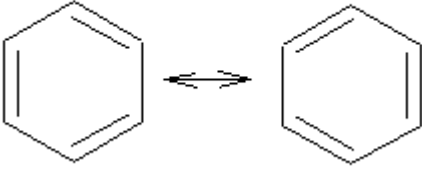
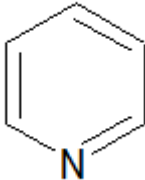
Strukturní teorie

Strukturní teorie test

215 - 216, 218 - 221, 242 - 254, 373 - 374, 377 - 388, 467, 499, 597, 612, 698, 718, 725, 732, 738 - 749, 751 - 756, 759 - 760, 766, 776, 798 - 801, 803 - 806, 817 - 821, 824 - 826, 842, 857 - 860, 903, 1063, 1207, 1244

1. Procentuální zastoupení prvků v látce s relativní molekulovou hmotností 46 je 52,17% uhlíku, 13,04% vodíku a 34% kyslíku. vyberte sumární vzorec dané látky. $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{O}) = 16$, $A_r(\text{H}) = 1$ a) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ b) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ c) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ d) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$	2. Eliminace: a) je typem skladné reakce b) je opakem adice c) je typem substituce d) je reakce, při které dochází ke štěpení a vzniku vazeb
3. Radikál: a) obsahuje nepárový neutron b) může vzniknout homolytickým štěpením kovalentní vazby c) jde vždy o ion d) je zpravidla reaktivní částice	4. Při elektrofilní adici na dvojnou vazbu: a) se elektrofilnější část činidla aduje na uhlík s větším počtem vodíkových atomů b) se elektrofilnější část činidla aduje na uhlík s menším počtem vodíkových atomů c) se elektrofilnější část činidla aduje se stejnou pravděpodobností na oba uhlíkové atomy d) dochází k zániku dvojné vazby
5. Nitrace benzenu: a) je typická elektrofilní substituce b) se provádí reakcí benzenu se směsí kyseliny dusičné a sírové c) zachovává aromatický charakter reaktantu d) je reakce nukleofilního činidla s elektrofilním aromatickým systémem	6. Dehydrogenací izopropanolu vzniká: a) propan b) propanal c) propanon d) kyselina propionová
7. Reakce ketonu s primárním alkoholem: a) je typická nukleofilní adice b) dává vznik poloacetalu c) neprobíhá d) je typická elektrofilní substituce	8. Reakcí alkyhalogenidu s NaOH vznikne: a) alkoholát sodný b) alkohol c) ester d) alken
9. Substituce je: a) reakce, při které vzniká dvojná vazba b) reakce, při které je nahrazen atom (či funkční skupina) za jiný/jinou c) typickou reakcí alkanů d) typickou reakcí zásad	10. Dvě dvojně kovalentní vazby v molekule obsahuje: a) penten b) cyklopentadien c) cholesterol d) kyselina linolová

11. π - vazba v molekule ethylenu: a) zaniká při adičních reakcích b) podmiňuje reaktivitu molekuly c) je pevnější než vazby sigma d) brání samovolné rotaci atomů okolo vazby sigma	12. Označte dvojice sloučenin, které jsou vzájemnými cis-trans izomery: a) kyselina maleinová a fumarová b) kyselina olejová a stearová c) kyselina olejová a linolová d) kyselina maleinová a jantarová
13. Geometrické izomery tvoří: a) but-2-en b) but-1-en c) 1,2-dichlorethen d) 3-chlorpropen	14. Chirální atom uhlíku v molekule má: a) kyselina mléčná b) serin c) kyselina 2-hydroxypropanová d) glyceraldehyd
15. Které z uvedených sloučenin jsou opticky aktivní: a) kyselina mléčná b) kyselina citronová c) 2-methylbutan-1-ol d) 2-methylpropan	16. Adice halogenovodíků na alkeny: a) se řídí Markovnikovovým pravidlem b) začíná adicí nukleofilu c) začíná adicí elektrofilního činidla d) vznikají při ní halogenderiváty alkanů
17. Adice vody na ethen: a) poskytuje vinylalkohol b) vede k zániku dvojné vazby c) je dehydratace d) je elektrofilní reakce	18. Reakce methanu s chlorem: a) je radikálová řetězová reakce b) je tvořena iniciací, propagací a terminací c) je substituční heterolytická reakce d) je substituční homolytická reakce
19. Thymin obsahuje ve své molekule: a) jednu methylovou skupinu, jednu aminoskupinu a jednu hydroxyskupinu b) dva heteroatomy dusíku c) jednu methylovou skupinu a dvě hydroxylové skupiny, nebo dvě oxoskupiny (podle enol/oxo tautometrie) d) pyrimidinový šestičlenný kruh	20. Galaktosa a glukosa jsou: a) součásti maltosy b) součásti laktosy c) izomery d) součásti laktasy
21. Denaturace proteinu obvykle znamená: a) ztrátu jeho biologické aktivity b) ztrátu nativní konformace molekuly proteinu c) štěpení peptidových vazeb v polypeptidovém řetězci d) disociaci podjednotek	22. Allosterický efekt je ovlivnění aktivity enzymu účinkem: a) DNA b) RNA c) polysacharidů d) bílkovin

23. Štěpení vazby mezi dvěma uhlíky v organické sloučenině může probíhat: a) elektrofilně b) nukleofilně c) iontově d) radikálově	24. Homolytické štěpení vazby v organické chemii znamená: a) že ze štěpené sloučeniny vznikne kationt a aniont b) že ze štěpené sloučeniny vzniknou dva radikály c) že ze štěpené sloučeniny vzniknou dvě částice s nepárovým elektronem d) že ze štěpené sloučeniny vzniknou vždy dvě částice o stejném skupenství
25. Oxo-enol tautomerie: a) vznikne přesunem dvojné vazby a vodíku uvnitř jedné molekuly b) vznikne pouze přesunem dvojné vazby na funkční skupině c) vede ke změně funkční skupiny d) vede vždy ke geometrické izomerii	26. Elektrofilní činidlo je: a) takové, které přijímá elektrony b) takové, které má přebytek elektronů c) takové, které směřuje do místa s nejmenší hustotou elektronů d) takové, které směřuje do místa s největší hustotou elektronů
27. Toto je  a) cyklopropan b) Newmanova projekce ethanu c) židlíčková konformace d) projekční vzorec	28. Tento obrázek  a) znázornění dvou rezonančních (mezomerních) forem benzenu b) rovnováhu mezi dvěma polohovými izomery benzenu c) rovnovážný stav benzenu, kdy ani jeden konformační izomer není v převaze d) dva tautomery odvozené od benzenu
29. Enantiomery tvoří každá sloučenina, která a) má alespoň jeden asymetrický uhlík b) nemá rovinu symetrie c) zrcadlením neposkytne identický obraz d) má alespoň dva asymetrické uhlíky	30. Vyberte sumární vzorec pro tento racionální vzorec  a) C_5H_5N b) C_5H_6N c) C_5H_5NH

	d) C_5H_4N
--	--------------

řešení

1C (215), 2BD(218), 3ABD (219), 4AD (242), 5ABC (244), 6C (246), 7AB(247), 8B(250),
 9BC (373), 10BD (377), 11BD (379), 12A(380), 13AC (381), 14ABCD (384), 15AC (385),
 16ACD (386), 17 BD (387), 18 ABD (388), 19C (467), 20BC (499), 21 ABD (612),
 22ABC(698), 23CD (738, 24BC (739), 25AC (749), 26 AD (751), 27B (752), 28A (760),
 29BC(797), 30A (858)