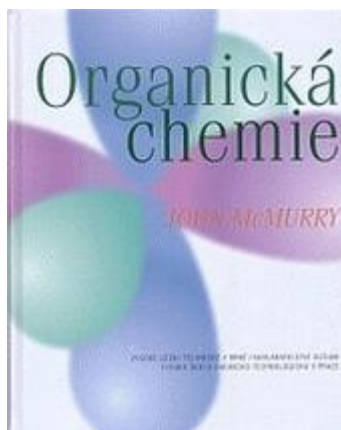
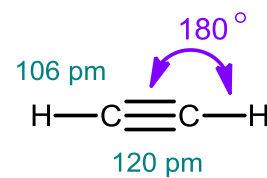
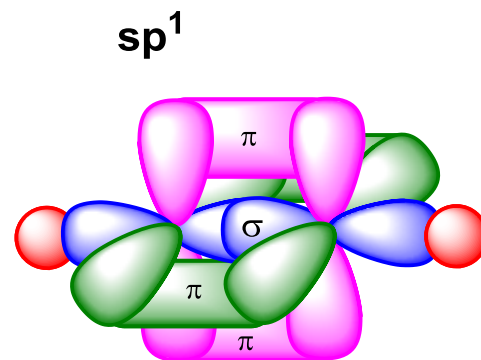
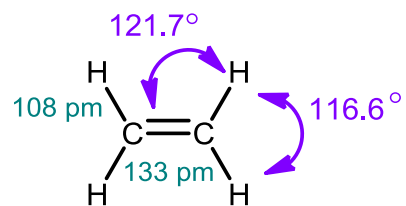
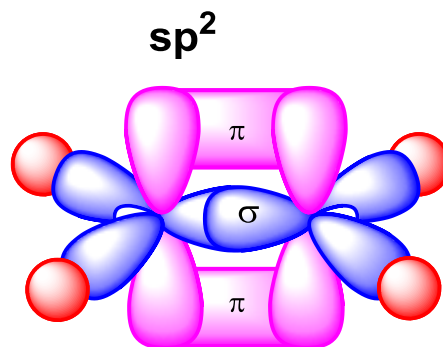
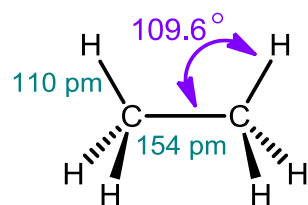
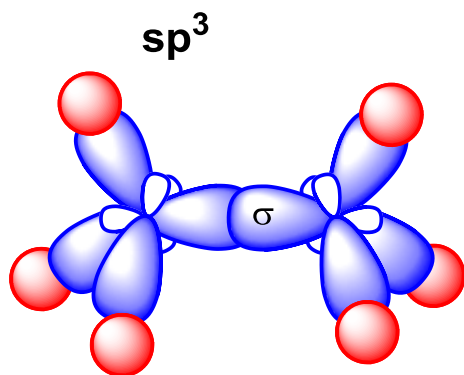


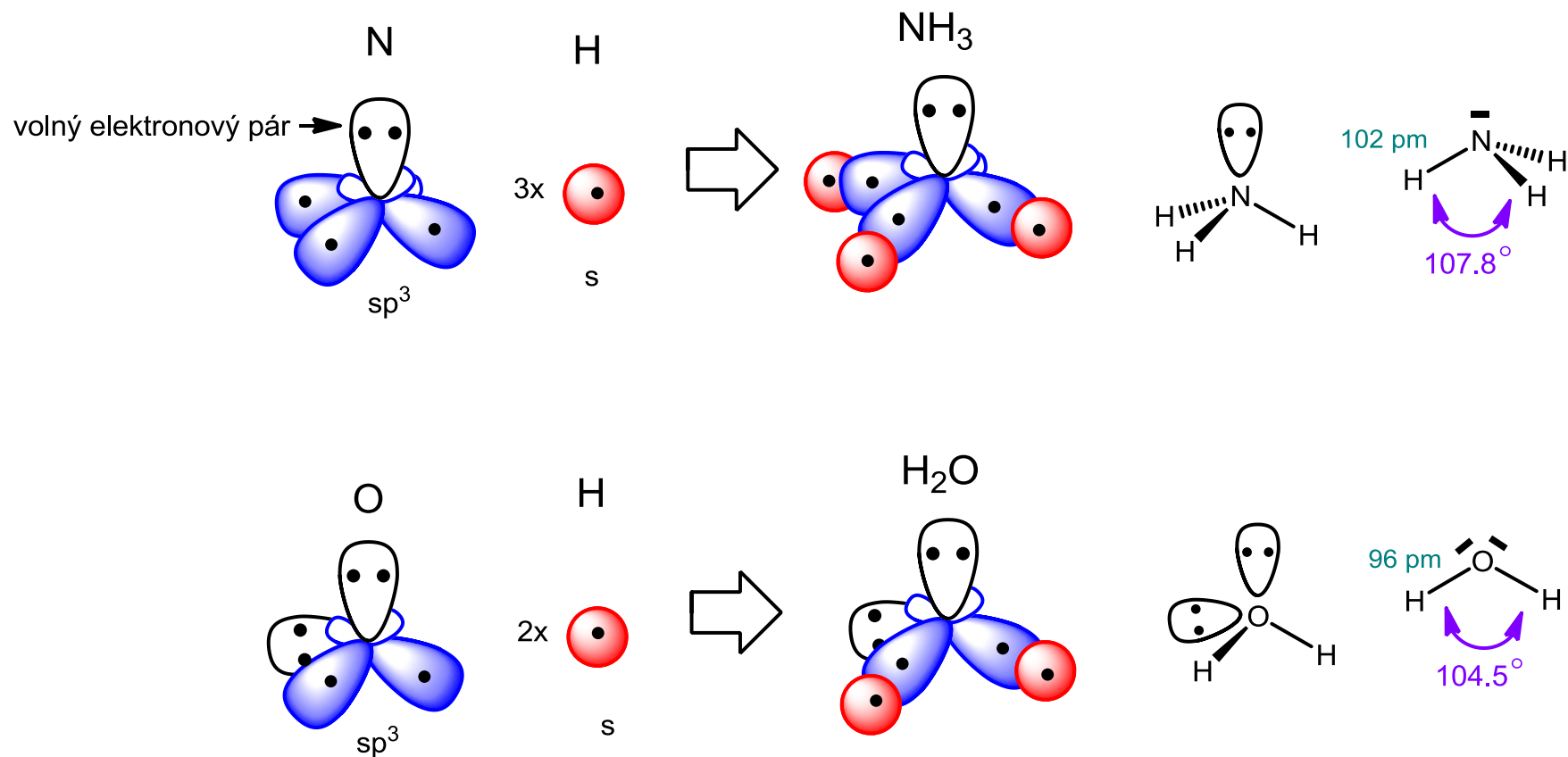


Organická chemie (KATA) rychlý souhrn a opakování





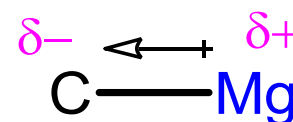
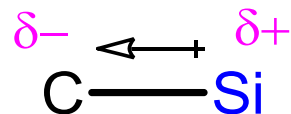
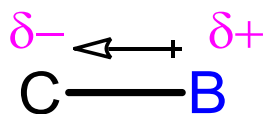
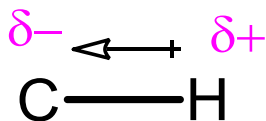
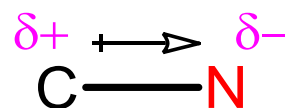
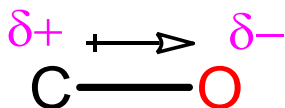
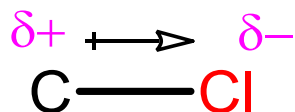
Molekulové orbitály – hybridizace N a O



Polarita vazby, induktivní efekt

U kovalentní vazby mezi rozdílnými atomy, nebude elektronový pár oběma atomy sdílen stejně. Jeden atom bude přitahovat elektrony více a jeden méně, dojde k tvorbě tzv. **parciálního náboje** na jednotlivých atomech.

Vzniká **polární kovalentní vazba**.

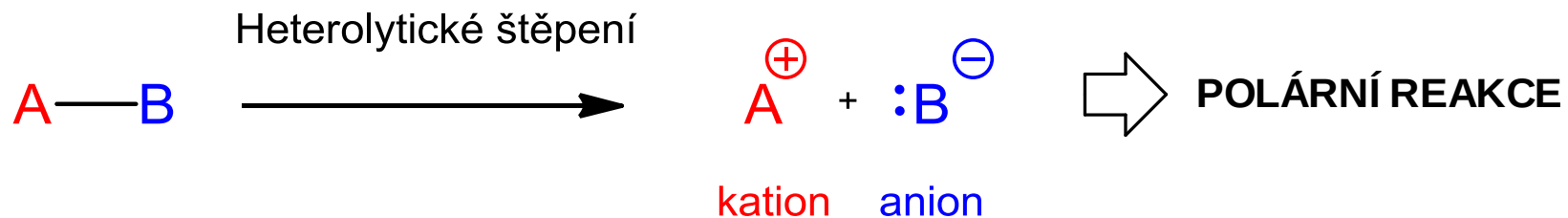
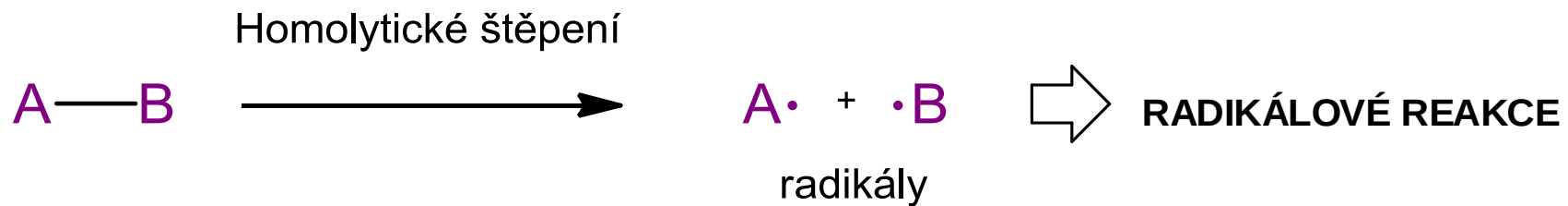


Posun valenčních elektronů označujeme u polárních kovalentních vazeb jako **induktivní efekt**.

Atomy nebo funkční skupiny, které přitahují elektrony silněji než vodík vykazují **-I efekt**.

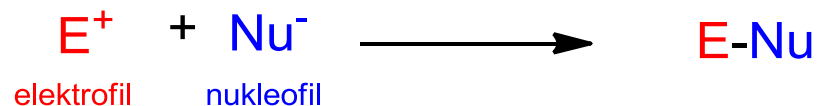
Atomy nebo funkční skupiny, které přitahují elektrony slaběji než vodík vykazují **+I efekt**.

Štěpení vazeb



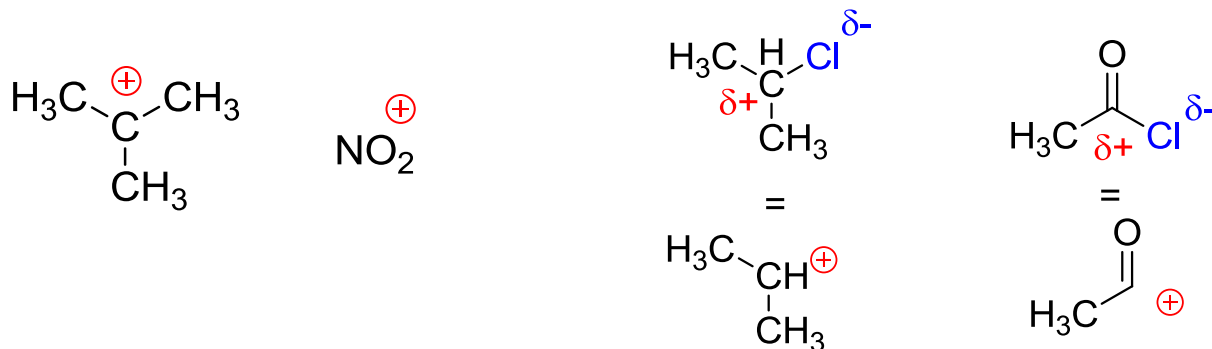
Elektrofilní a nukleofilní reagenty

Polární reakce



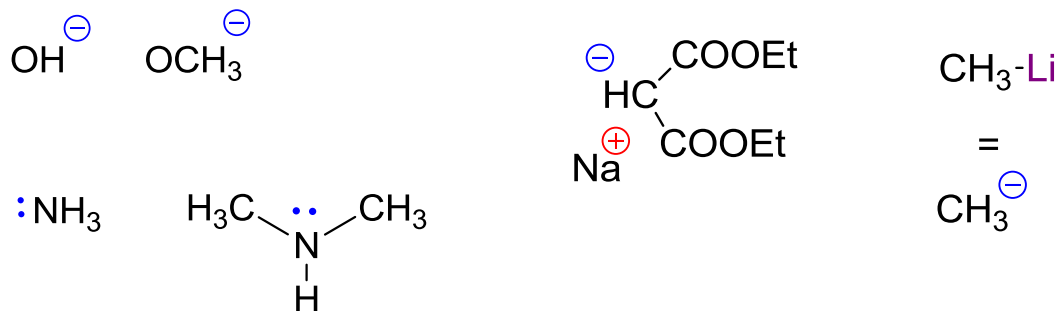
Elektrofilní reagent:

- má afinitu k záporně nabitým částicím
- Jde o kation nebo elektronově chudou neutrální molekulu



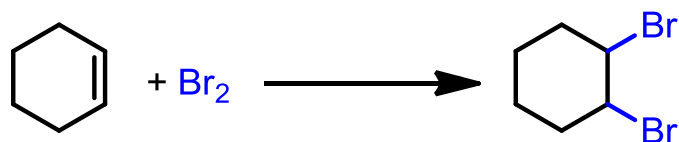
Nukleofilní reagent:

- má afinitu ke kladně nabitým částicím
- Jde o anion nebo elektronově bohatou neutrální molekulu

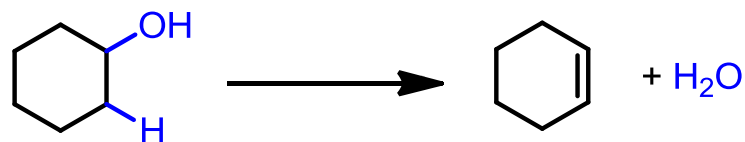
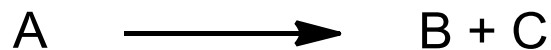


Typy reakcí v organické chemii

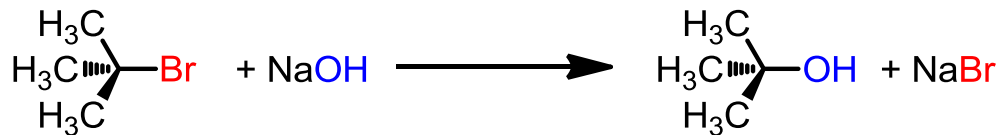
ADICE



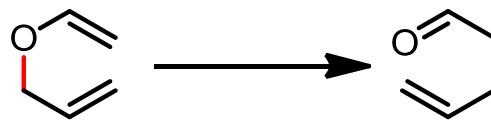
ELIMINACE



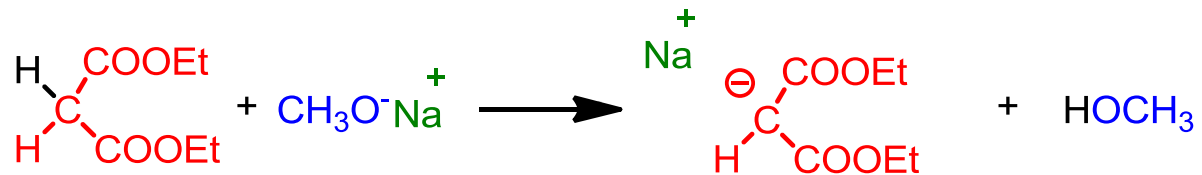
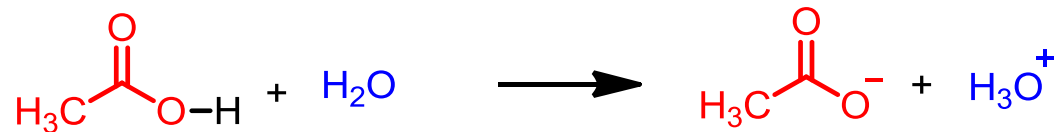
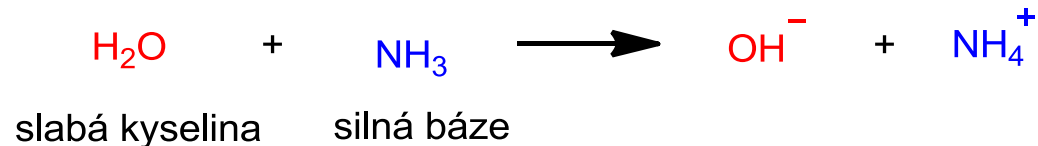
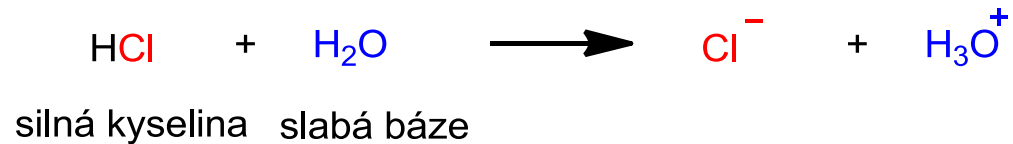
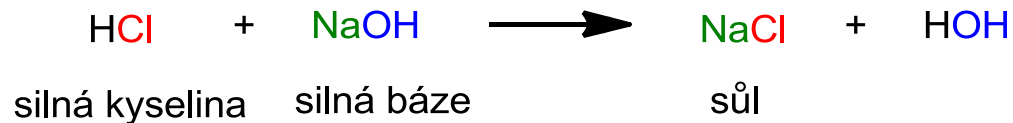
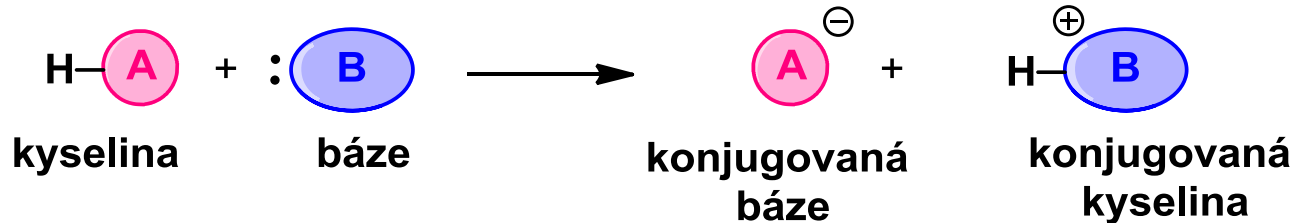
SUBSTITUCE



PŘESMYKY



Kyseliny a báze - Brønstedovy



Kyseliny a báze - Brønstedovy



Rovnovážná konstanta $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$

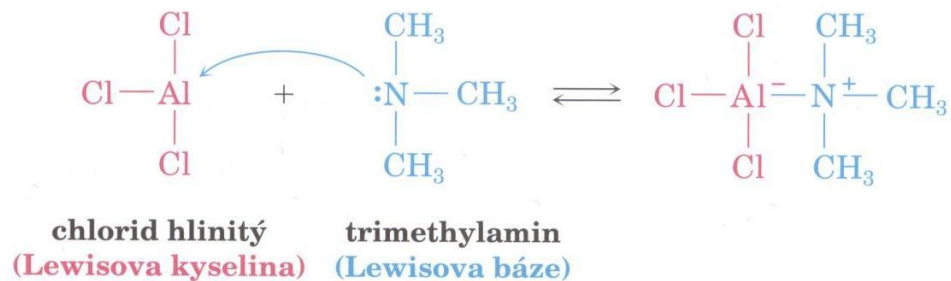
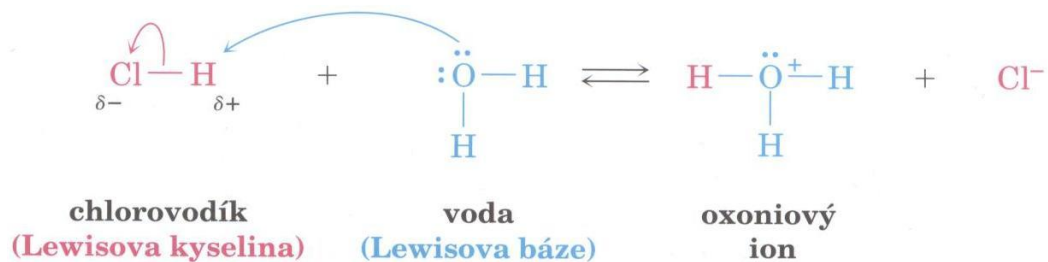
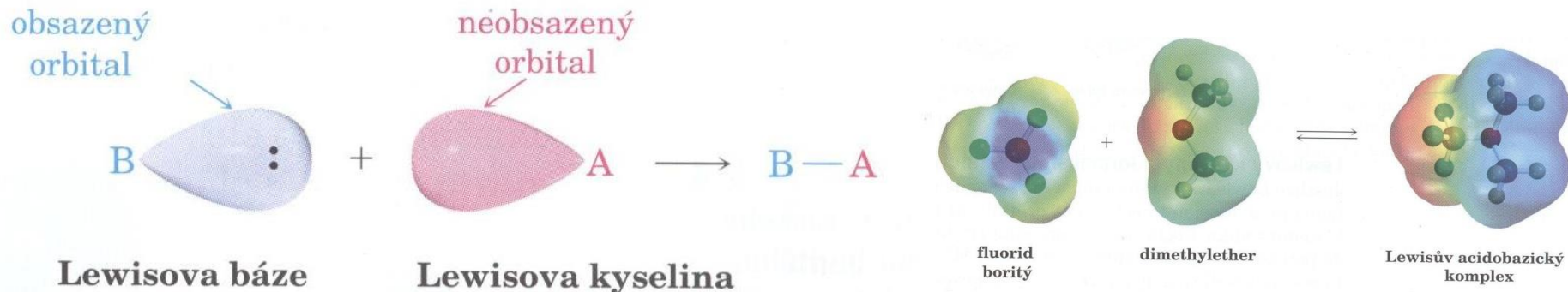
Konstanta kyselosti $K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

Síla kyseliny se uvádá v $\text{p}K_a = -\log K_a$

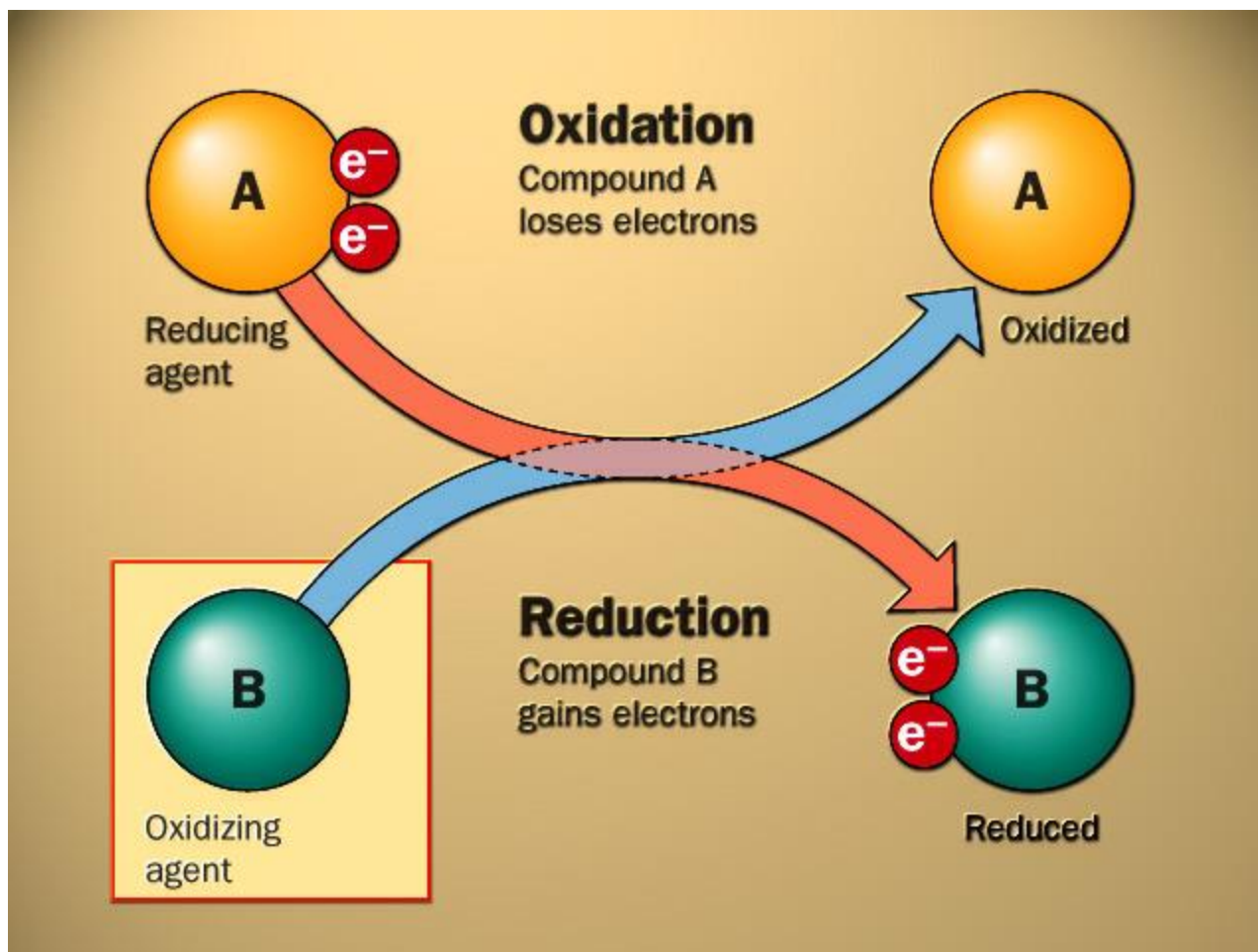
TABULKA 2.3 Relativní síla některých běžných kyselin a jejich konjugovanýchází

	Kyselina	Název	$\text{p}K_a$	Konjugovaná báze	Název	
slabší kyselina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	ethanol	16,00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	ethoxidový ion	silnější báze
	H_2O	voda	15,74	HO^-	hydroxidový ion	
	HCN	kyanovodíková kyselina	9,31	CN^-	kyanidový ion	
	CH_3COOH	octová kyselina	4,76	CH_3COO^-	acetátový ion	
	HF	kyselina fluorovodíková	3,45	F^-	fluoridový ionn	
	HNO_3	kyselina dusičná	-1,3	NO_3^-	dusičnanový ion	
silnější kyselina	HCl	kyselina chlorovodíková	-7,0	Cl^-	chloridový ion	slabší báze

Kyseliny a báze - Lewisovy



Redoxní reakce – oxidace a redukce



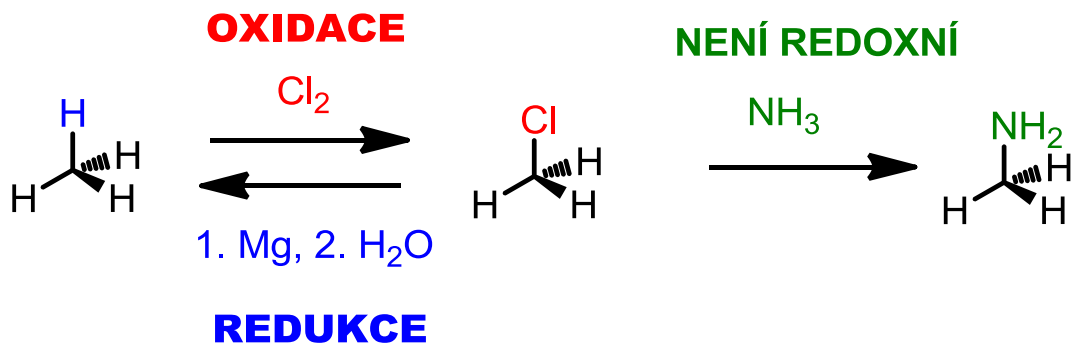
Redoxní reakce – oxidace a redukce

Oxidace – dochází ke **snížení elektronové hustoty na atomu uhlíku**

- tvorbou vazeb C-O, C-N, C-X nebo C=C
- zánikem vazeb C-H

Redukce – dochází ke **zvýšení elektronové hustoty na atomu uhlíku**

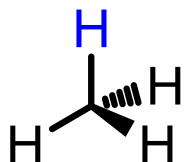
- zánikem vazeb C-O, C-N, C-X nebo C=C
- tvorbou vazeb C-H nebo C-kov



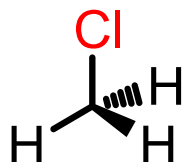
Redoxní reakce – oxidační stupeň

Deriváty methanu

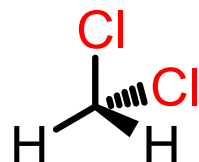
-IV



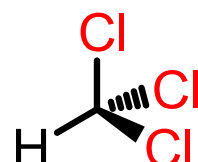
-II



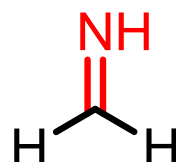
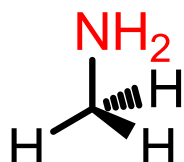
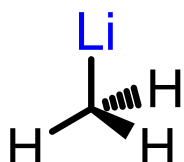
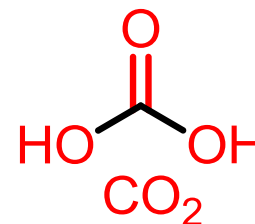
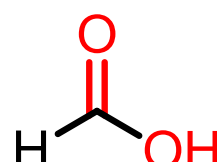
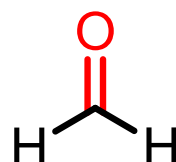
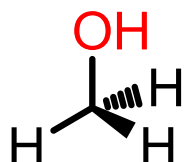
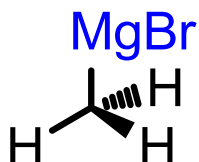
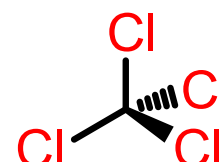
0



+II

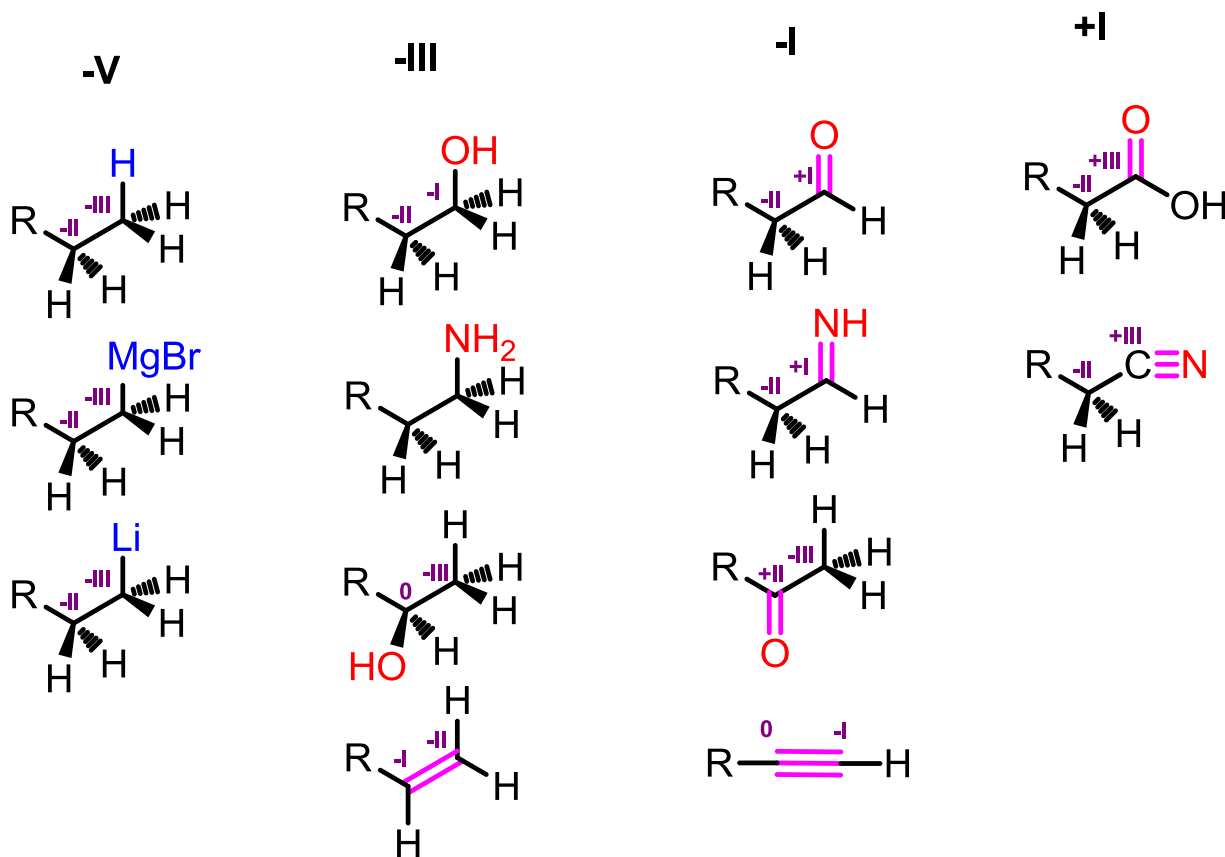


+IV



Redoxní reakce – oxidace a redukce

Deriváty vyšších uhlovodíků (R = alkyl)



Redukční činidla

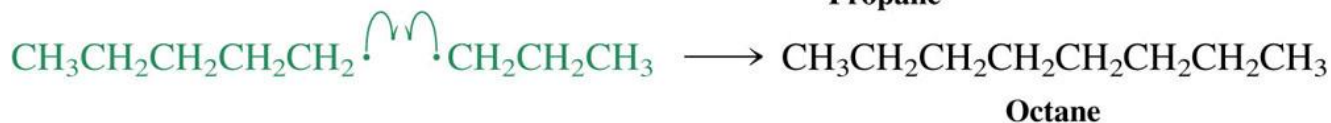
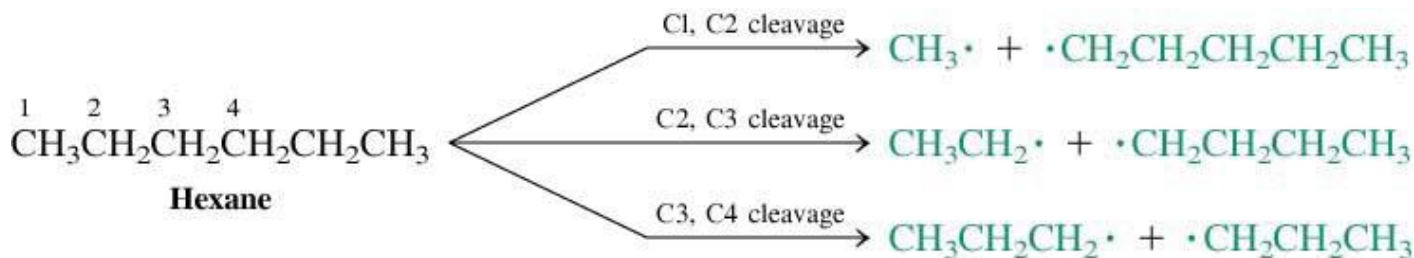
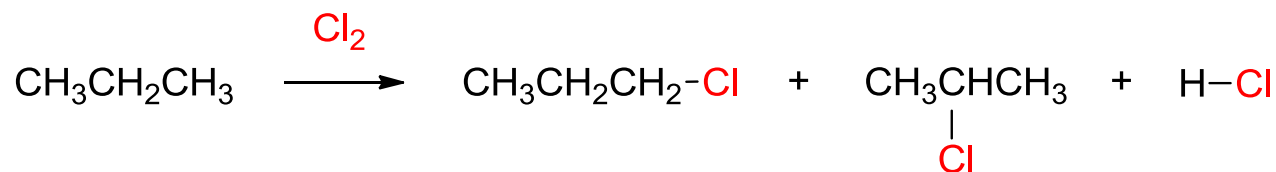
Vodík	H_2
Mravenčí kyselina	HCOOH
Alkoholy	$\text{RR}'\text{CHOH}$
Kovy (+ zdroj protonu)	Zn, Mg, Al (+ AH , H_2O nebo ROH)
Hydridy	$\text{LiAlH}_4, \text{NaBH}_4, \text{NaBH}_3\text{CN}, \text{AlH}_3$

Oxidační činidla

Kyslík	O_2
Peroxidy	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{ROOR}, \text{m-ClPhCOOOH}$
Halogeny	Br_2, Cl_2
Oxidu kovů (vyšší ox.stav)	$\text{MnO}_2, \text{SeO}_2, \text{CrO}_3, \text{PCC (Py.HCl.CrO}_3)$
Soli „kyselin kovů“	$\text{KMnO}_4, \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Alkany a cykloalkany

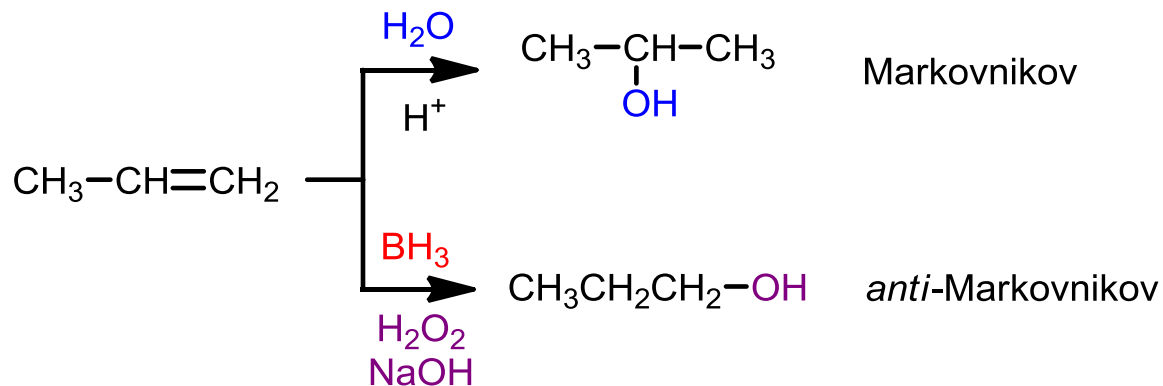
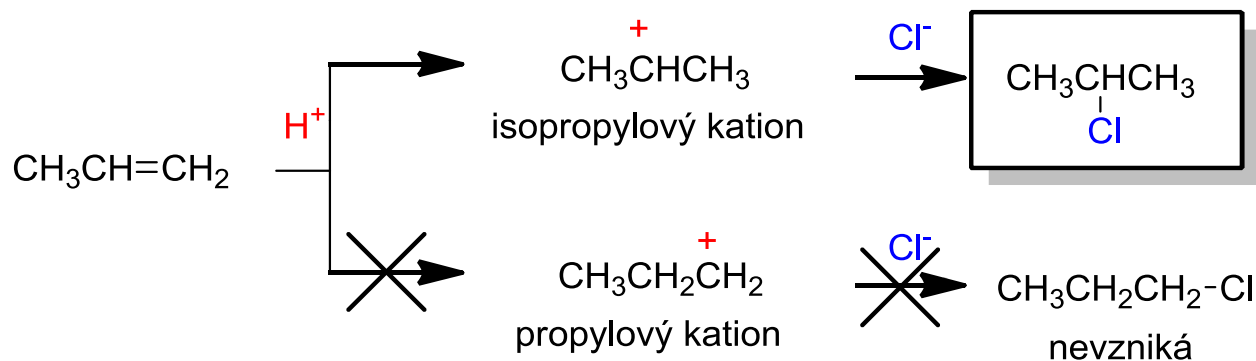
- málo reaktivní
- typické reakce jsou radikálové: halogenace, krakování



Alkeny

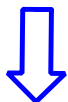
ethene C_2H_4	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C \\ & / & \backslash \\ H & & H \end{array}$	
propene C_3H_6	$\begin{array}{c} & H & \\ & & \\ H & - C & - H \\ & / \quad \backslash \\ & C = C & \\ & / \quad \backslash \\ H & & H \end{array}$	

- poměrně reaktivní
- typické reakce jsou elektrofilní adice (Markovnikovo pravidlo)

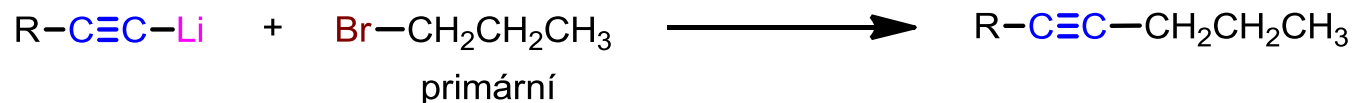
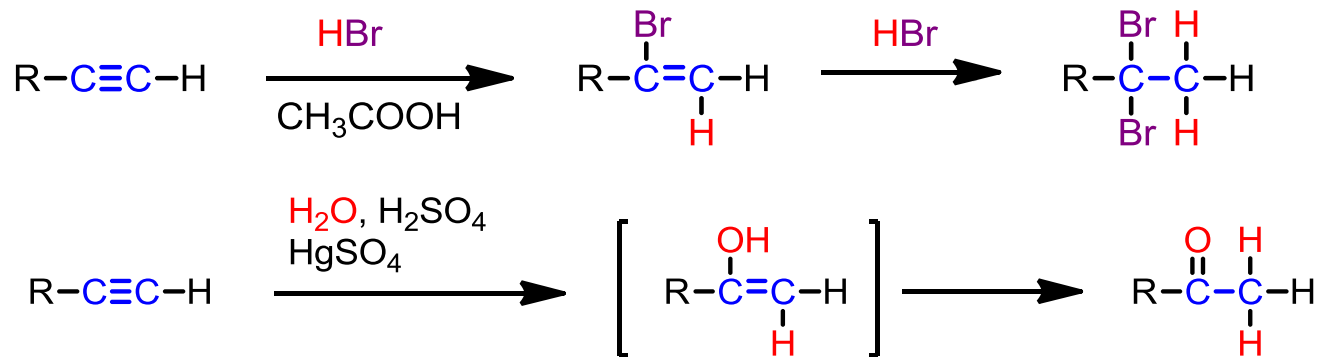
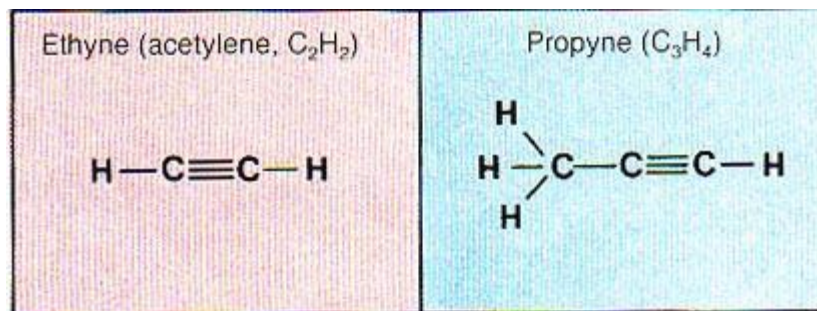


Alkyny

Reakce trojné vazby
(adice)

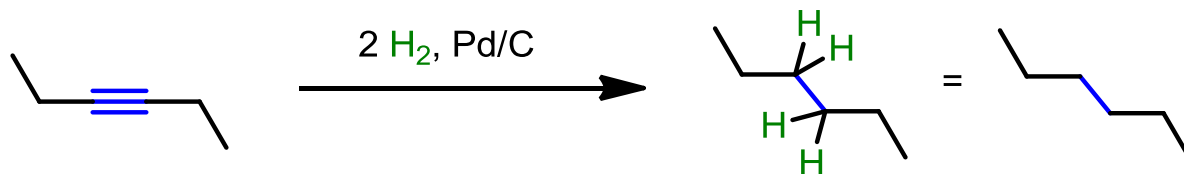


$R-C\equiv C-H$ ← Reakce koncové C-H
(deprotonace....)

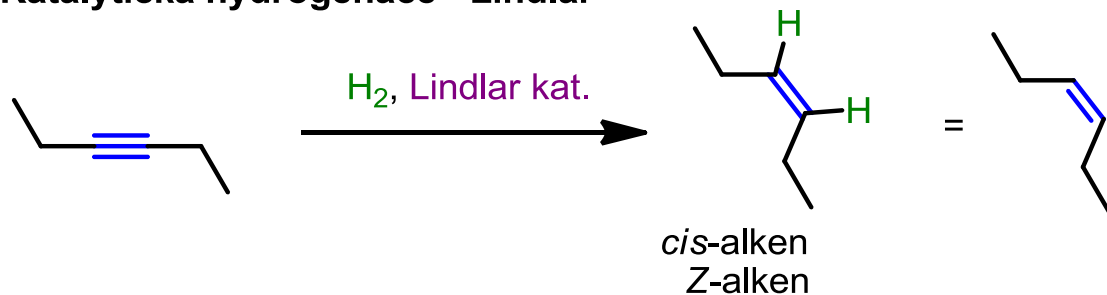


Redukce alkynů

Katalytická hydrogenace

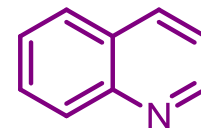


Katalytická hydrogenace - Lindlar

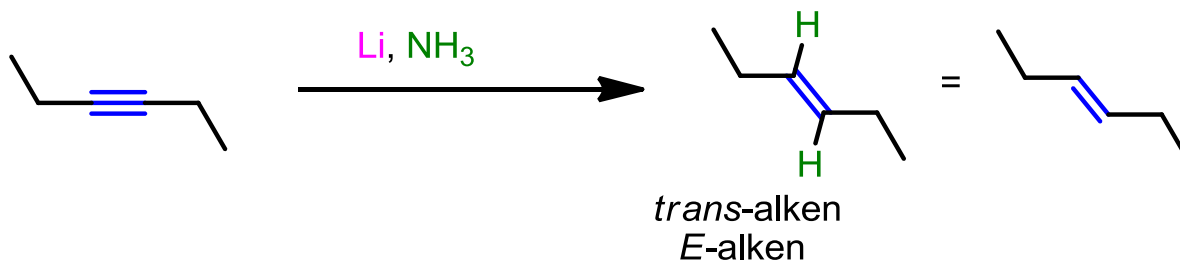


Lindlarův katalyzátor

5% Pd/CaCO₃, Pb(OAc)₄, chinolin



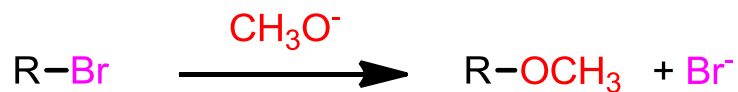
Redukce alkalickým kovem v kapalném amoniaku (Birchova redukce)



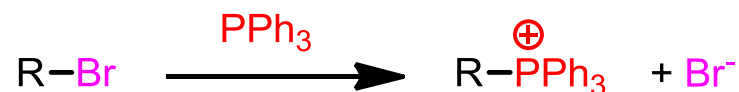
Halogenderiváty

- velmi reaktivní
- typické reakce jsou nukleofilní substituce a eliminace

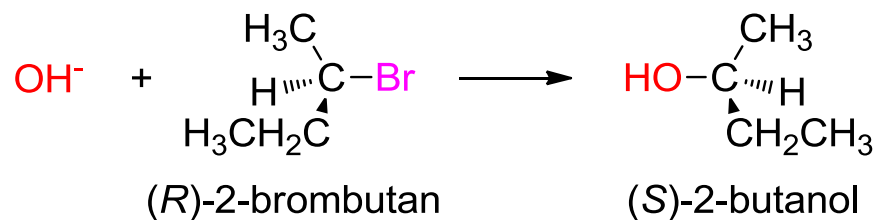
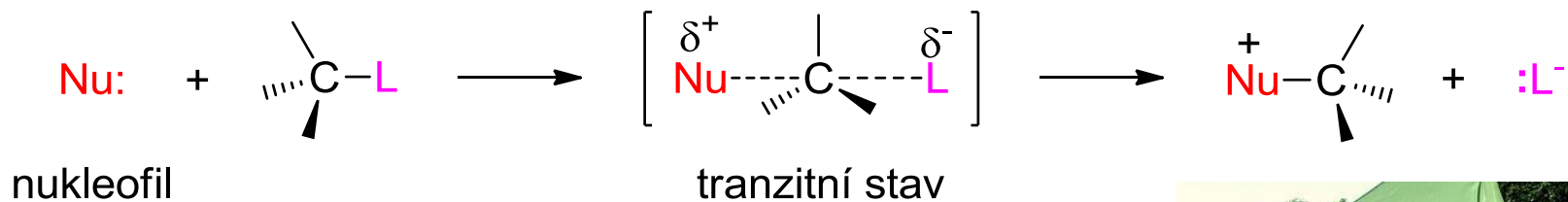
Aniontový nukleofil



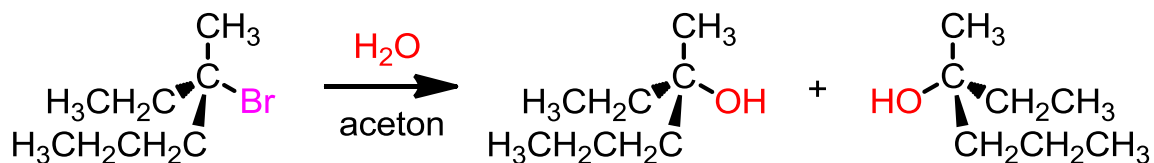
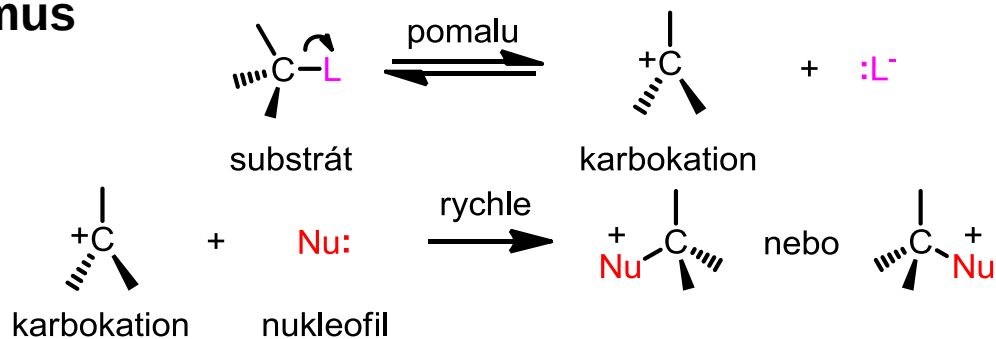
Neutrální nukleofil



S_N2 mechanismus



S_N1 mechanismus



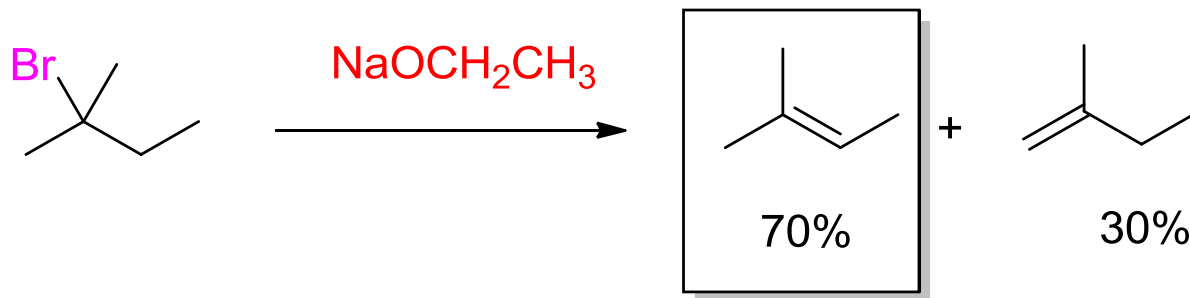
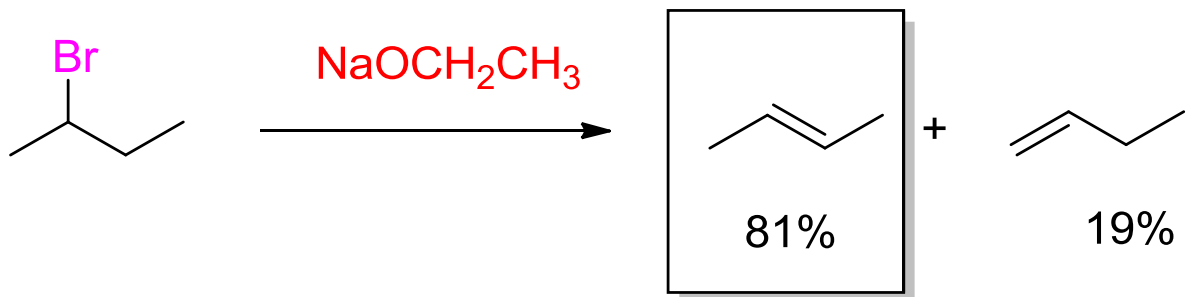
Srovnání S_N1 a S_N2 mechanismus

	S _N 2 substituce	S _N 1 substituce
Struktura halogenidu		
primární	běžná	vzácná*
sekundární	občas	občas
terciární	vzácná	běžná
Stereochemie	inverze	racemizace
Nukleofil	reakční rychlost závisí na koncentraci nukleofilu, mechanismus je upřednostňován pokud je nukleofil anion	reakční rychlost nezávisí na koncentraci nukleofilu, mechanismus je pravděpodobnější s neutrálními nukleofily
Rozpouštědlo	reakční rychlost je málo ovlivněná polaritou rozpouštědla (protická zpomalují)	Vzhledem k tomu, že meziprodukty jsou ionty, reakční rychlost závisí na polaritě rozpouštědla (polární protická urychlují)
* allylové a benzylové substráty tvoří výjimku		



Zajcevovo pravidlo

při eliminaci jako produkt převládá
více substituovaný alken



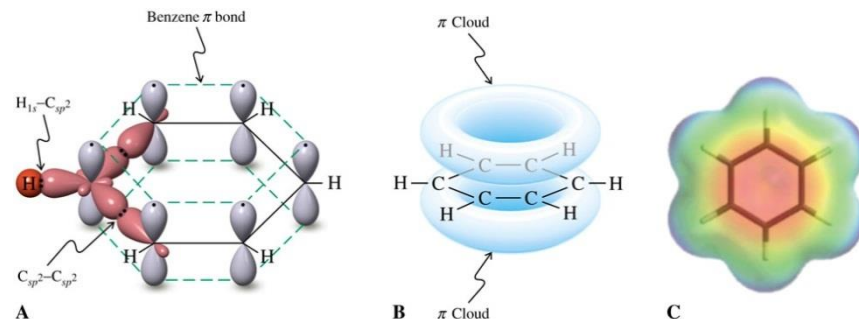
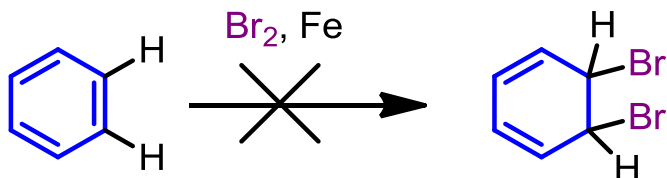
primární $\text{R}-\text{CH}_2-\text{X}$ $\Longrightarrow$ $\text{S}_{\text{N}}2$

sekundární $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{R}-\text{CH}-\text{X} \end{array}$ $\Longrightarrow$ $\text{S}_{\text{N}}2$ s nebazickými nukleofily
E2 se silnými bázemi

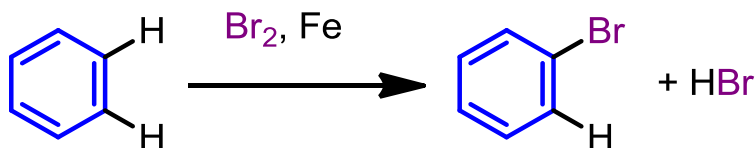
terciární $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$ $\Longrightarrow$ obvykle E2
 $\text{S}_{\text{N}}1$ nebo E1 s nebazickými nukleofily

Areny

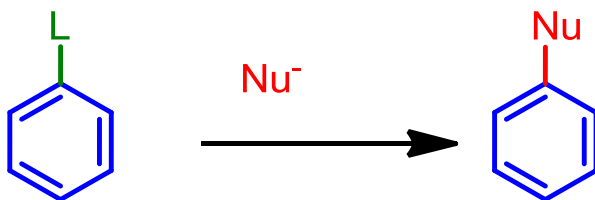
Adiční reakce neprobíhají



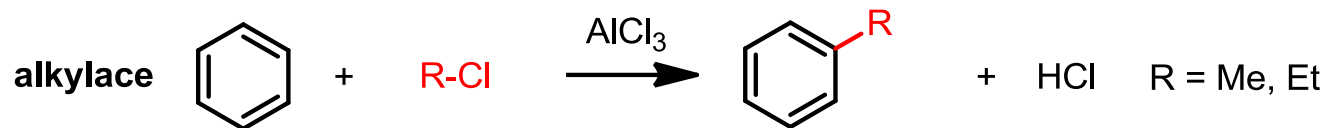
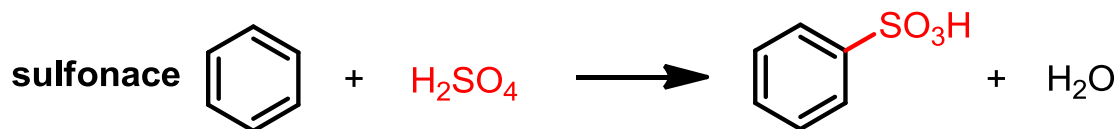
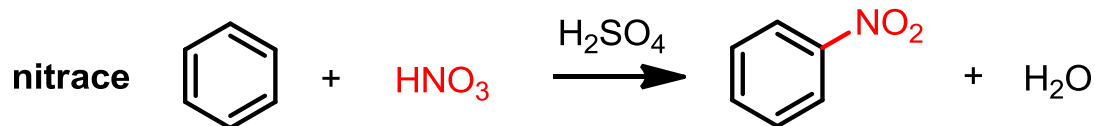
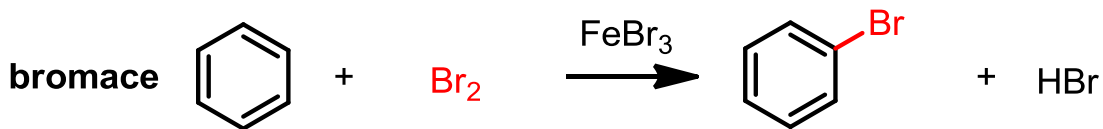
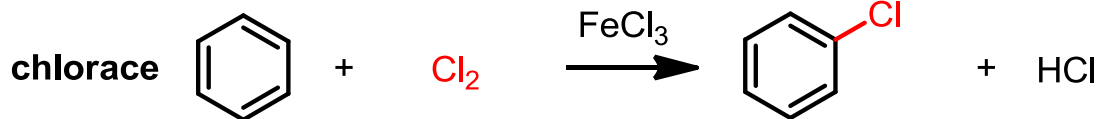
Elektrofilní substituce probíhají snadno



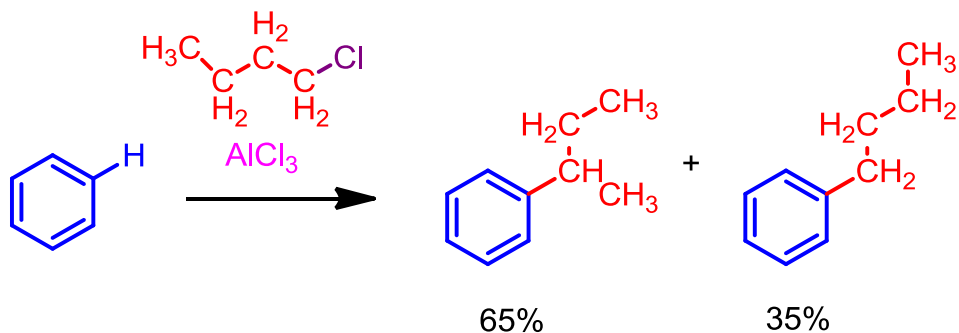
Nukleofilní substituce probíhají obtížně – pouze pro elektronově chudší systémy



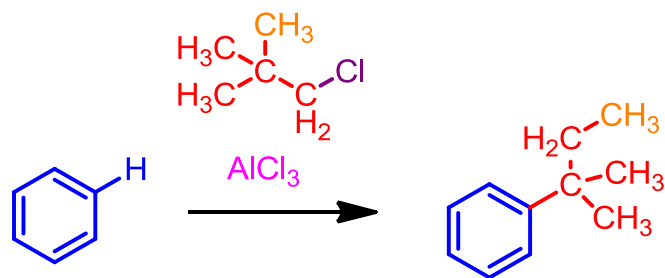
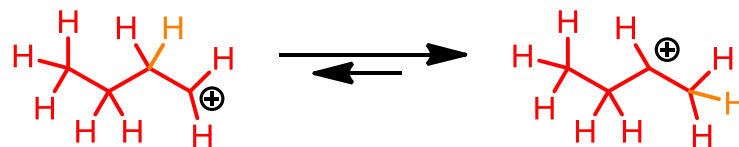
Elektrofilní aromatická substituce



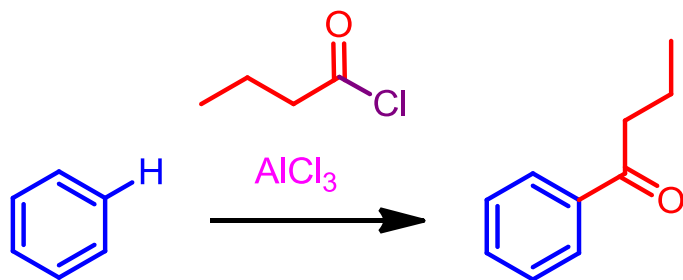
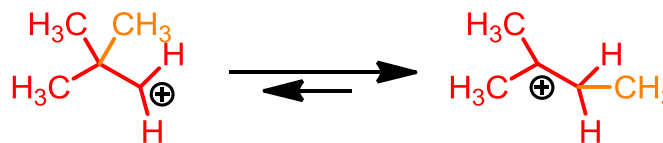
Elektrofilní alkylace (Friedel-Craftsova alkylace)



Přesmyk přesunem protonu



Přesmyk přesunem alkylu

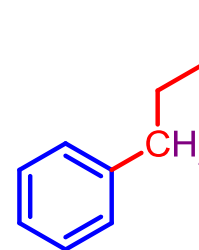


Clemmensenova redukce

$\text{HCl, Zn(Hg), } \Delta$

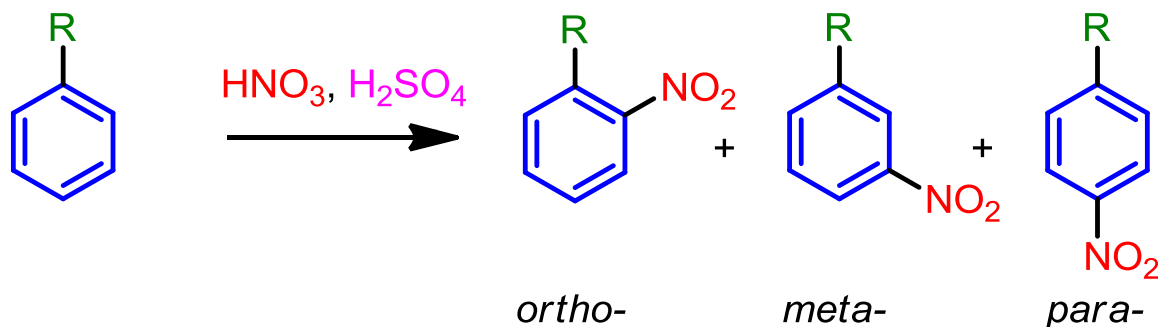
nebo

$\text{H}_2, \text{Pd/C, EtOH}$



Katalytická hydrogenace

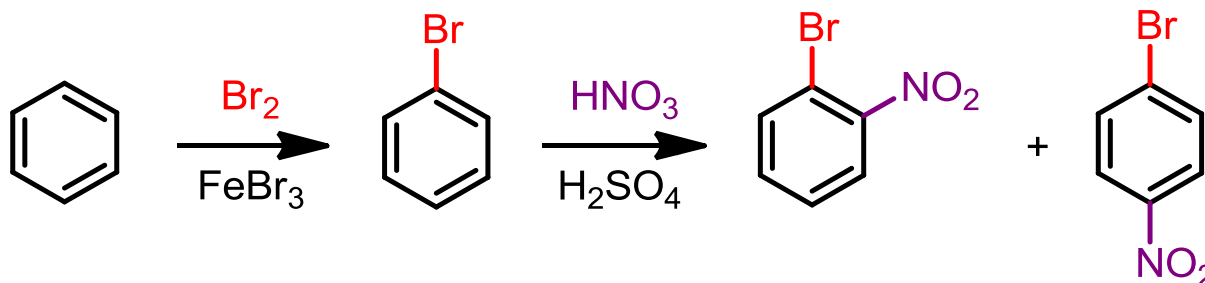
Porovnání rychlosti a direktivního efektu nitrace derivátů benzenu



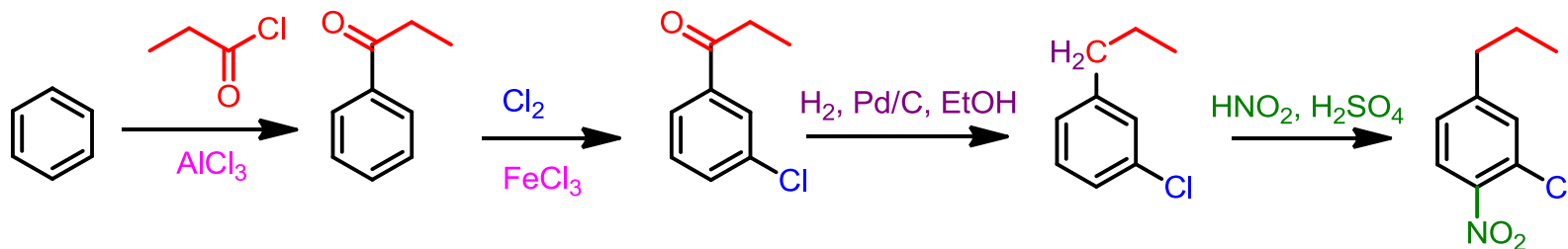
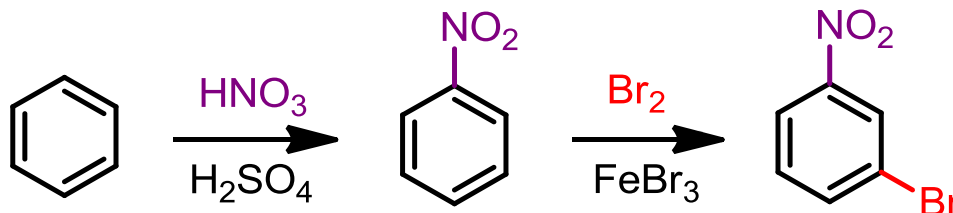
R		Relativní rychlost		Procenta izomeru		
				Ortho	Meta	Para
Ortho, para directors	NH(C ₆ H ₅)	Increasing activation	8.4×10^5	Increasing rate of nitration	<0.1	29
	OH		1000		<2	58
	CH ₃		25		4	38
	C ₆ H ₅		8		<0.6	70
	H		1			
Special: Ortho, para directors	I	Increasing deactivation	0.18		<0.2	59
	Cl		0.033		<0.2	69
Meta directors	CO ₂ CH ₂ CH ₃		0.0037		72	4
	CF ₃		2.6×10^{-5}		91	3
	NO ₂		6×10^{-8}		93	2
	+ N(CH ₃) ₃		1.2×10^{-8}		89	11

Význam direktivních efektů v syntéze

Příprava 1-brom-2-nitro- a 1-brom-4-nitrobenzenu

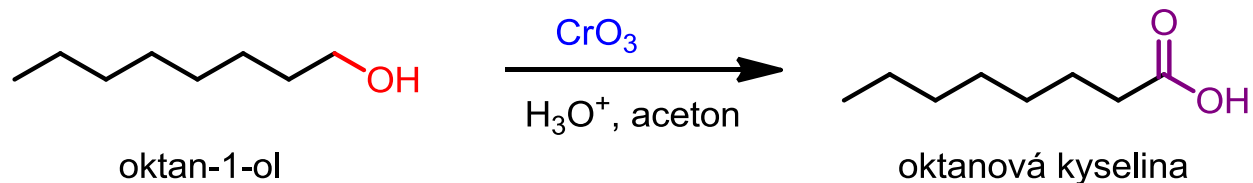
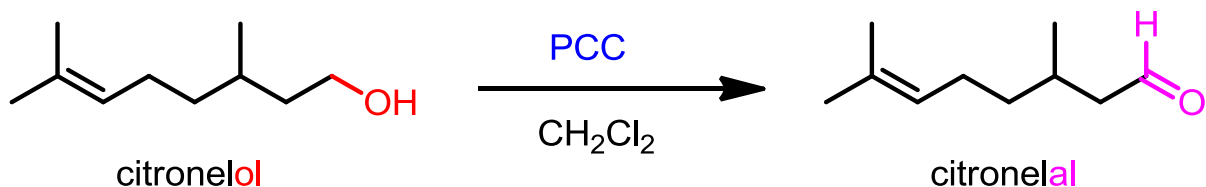
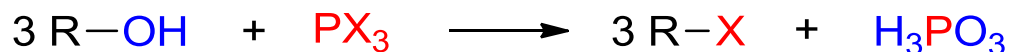
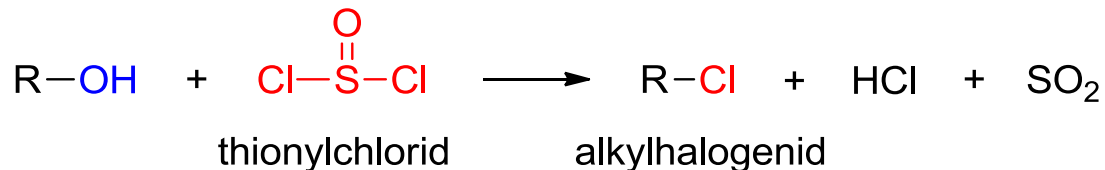
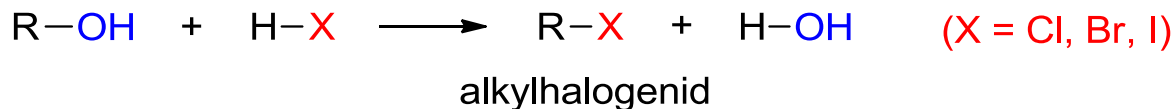


Příprava 1-brom-3-nitrobenzenu

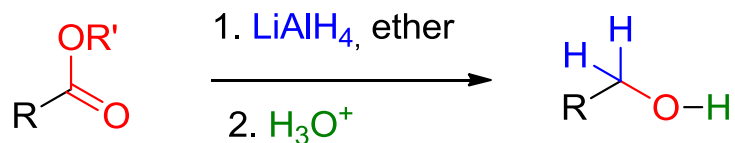
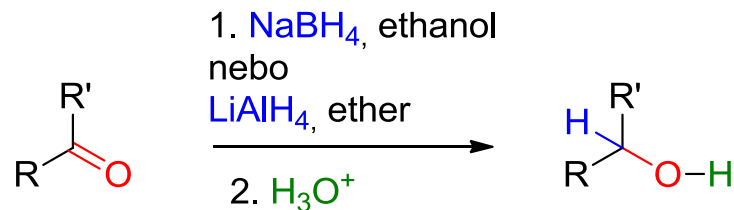
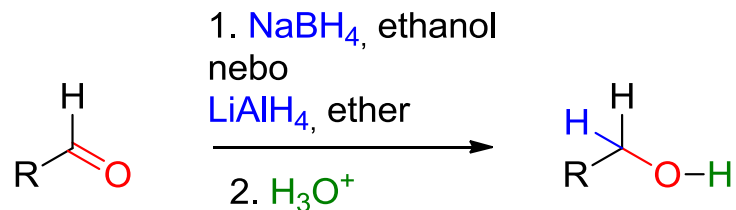


Alkoholy

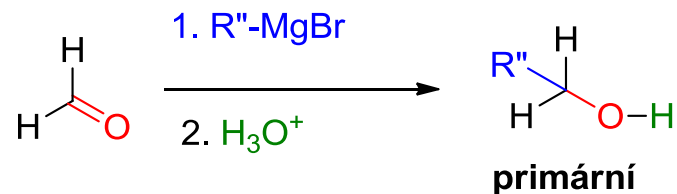
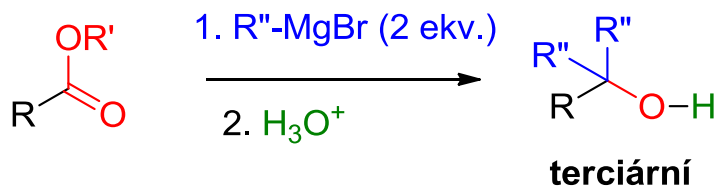
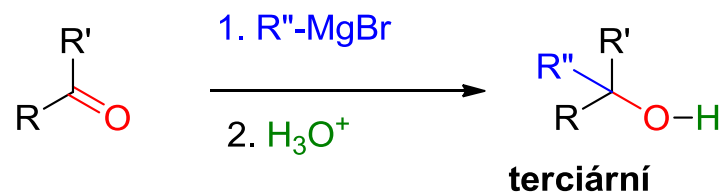
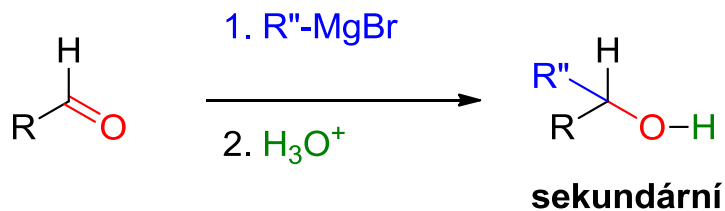
- poměrně reaktivní (nukleofilní substituce, eliminace, **oxidace**)
- mohou být kyselina i báze



Redukce aldehydu, ketonu nebo esteru

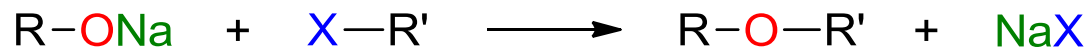
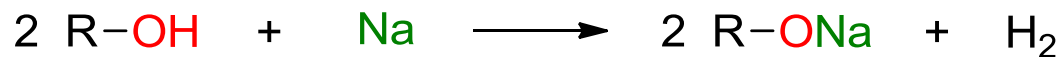


Adice Grignardova činidla na aldehyd, keton nebo ester

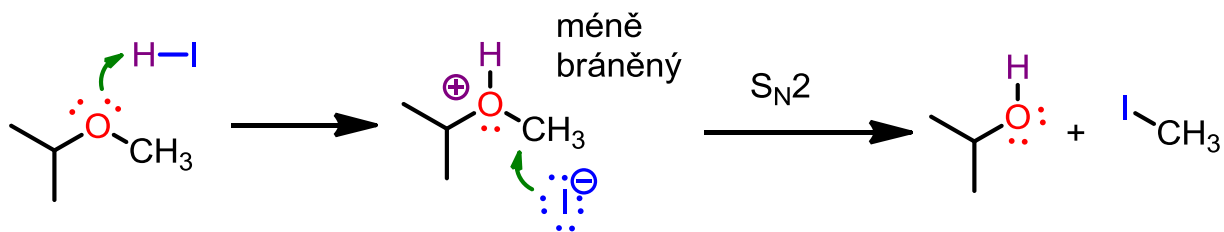


Ethery

Williamsonova syntéza

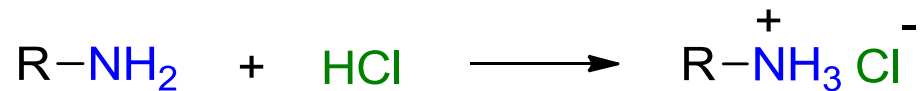


Štěpení etherů

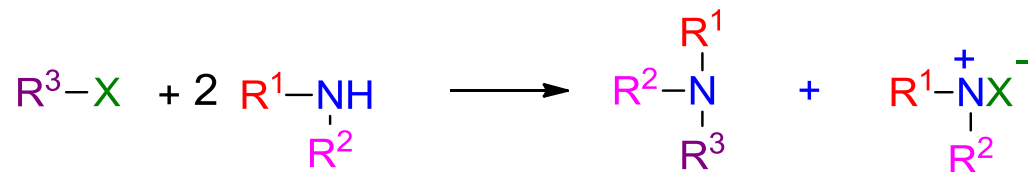
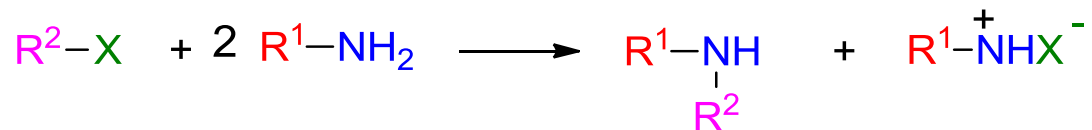


Aminy

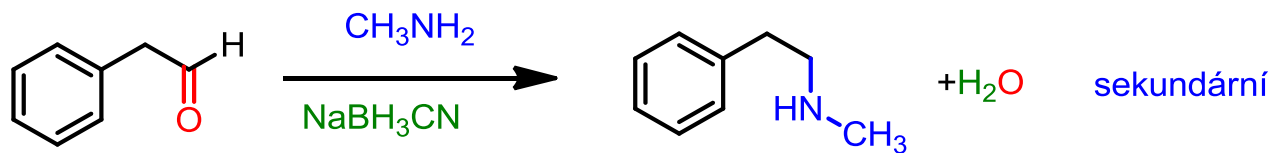
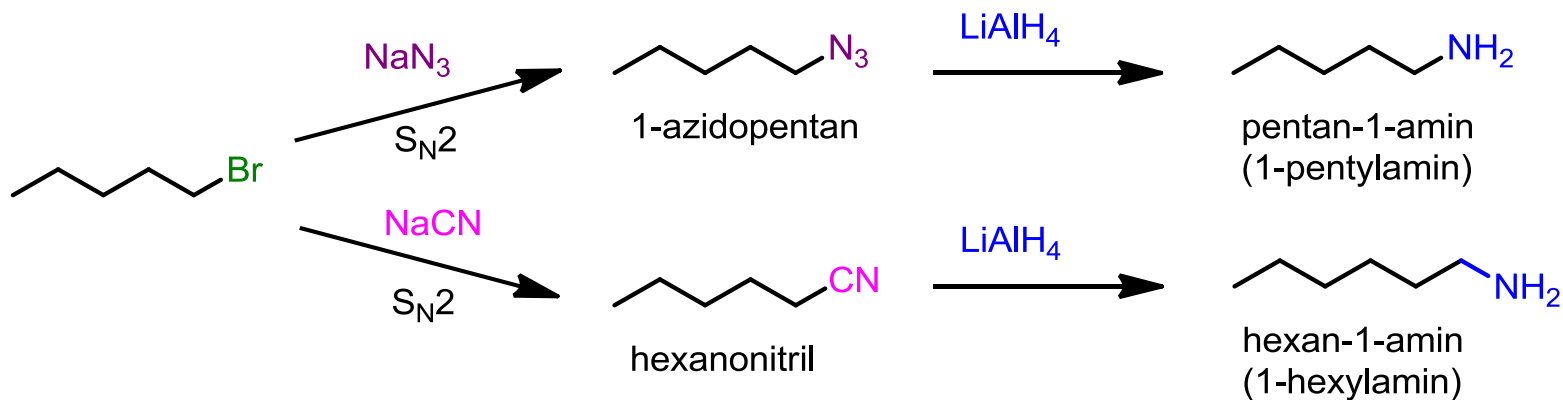
- báze
- nukleofily



Nukleofilní substituce

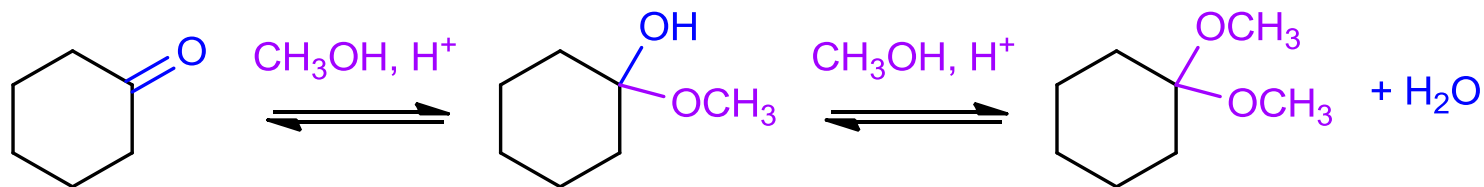
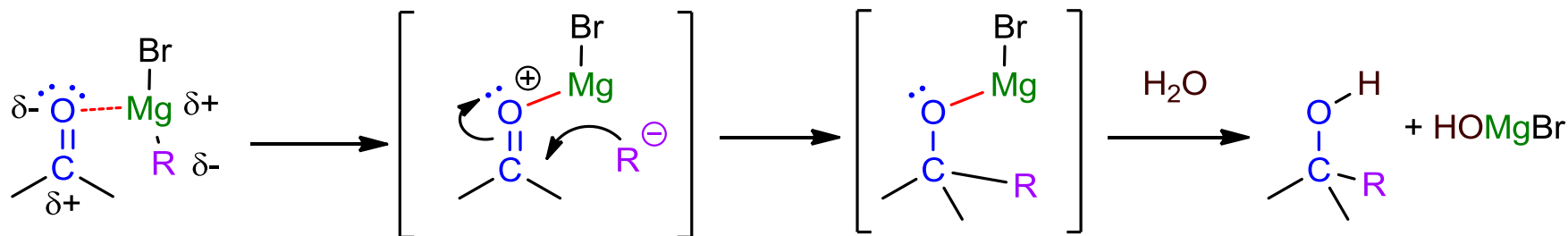
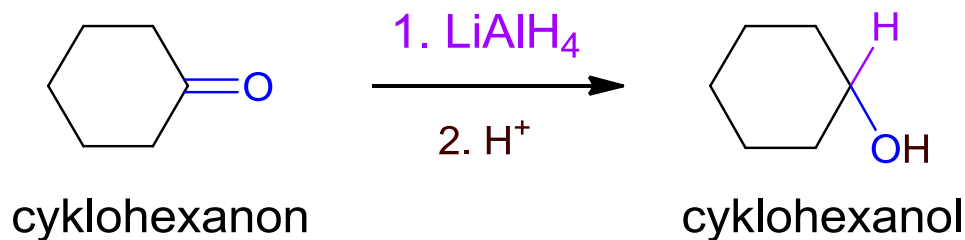


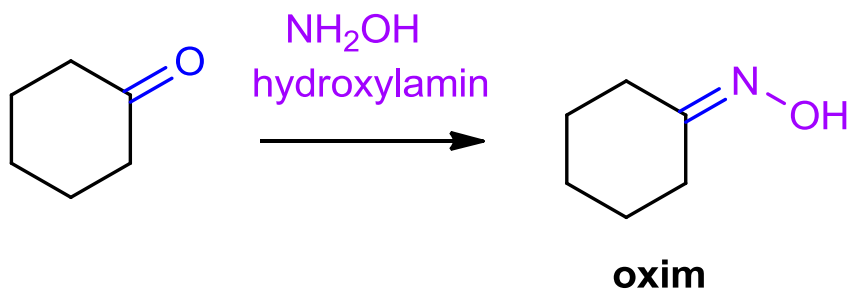
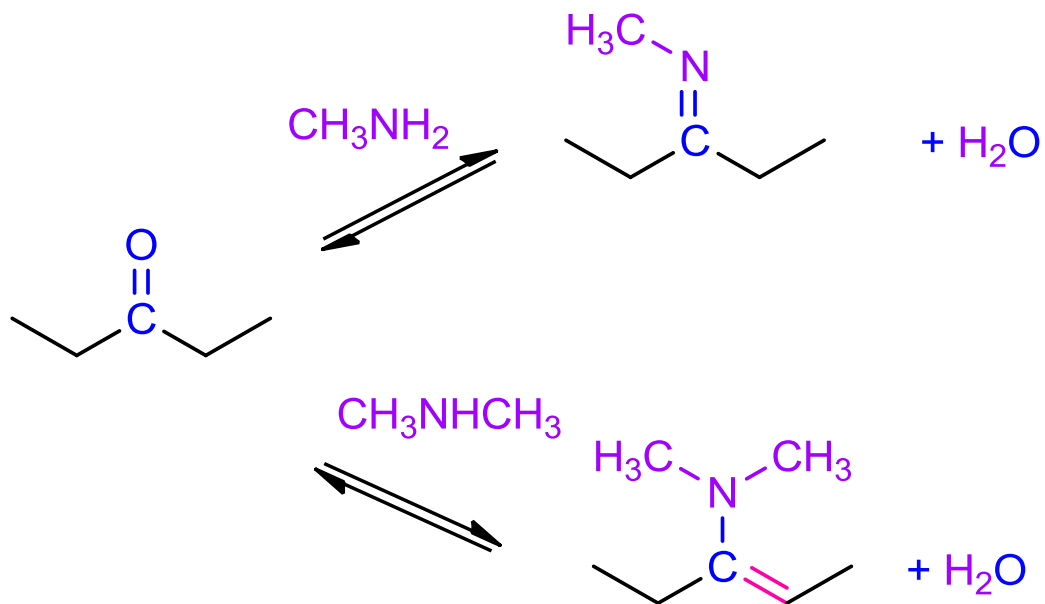
Aminy



Aldehydy, ketony

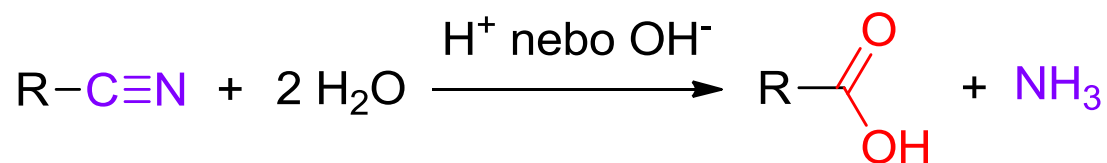
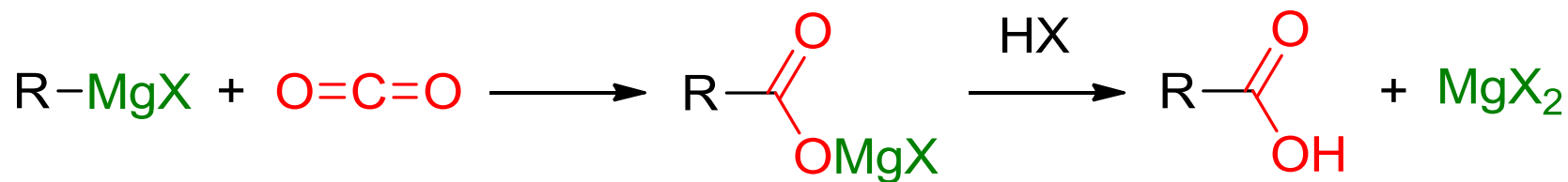
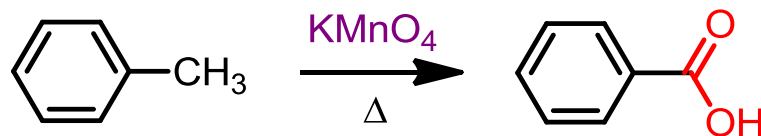
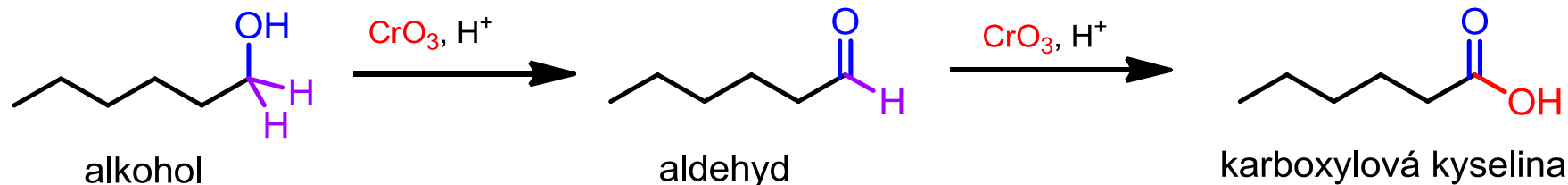
- velmi reaktivní (aldehydy), reaktivní (ketony)
- adice na karbonyl, substituce v α -poloze, aldolizace





Karboxylové kyseliny

- kyselé

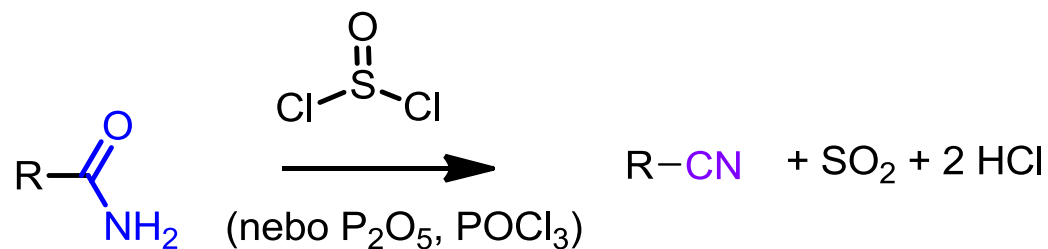


Příprava nitrilů

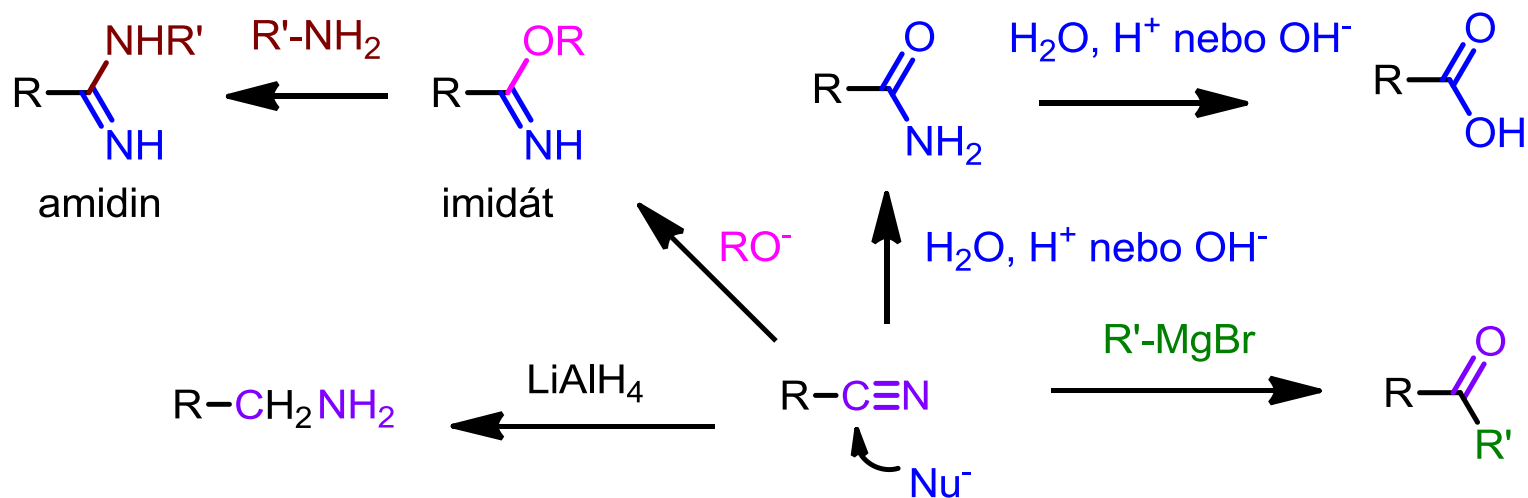
Reakce halogenalkanů s kyanidy



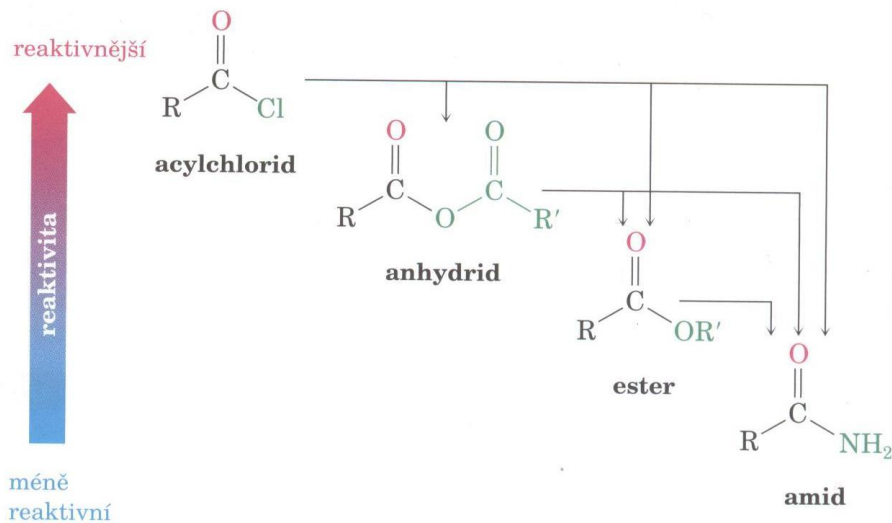
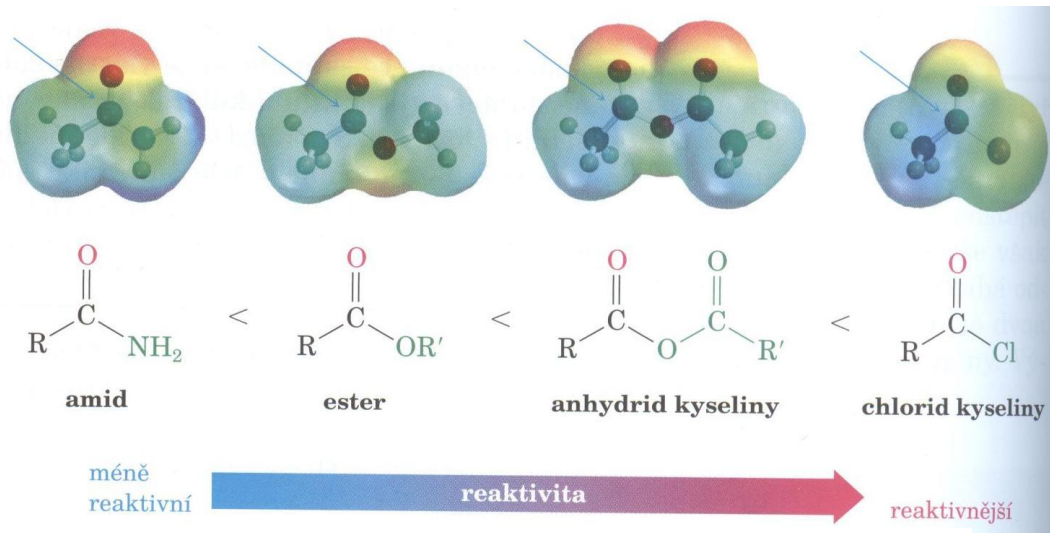
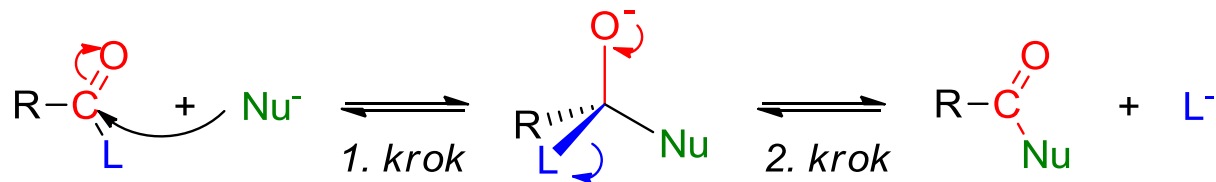
Dehydratace amidů



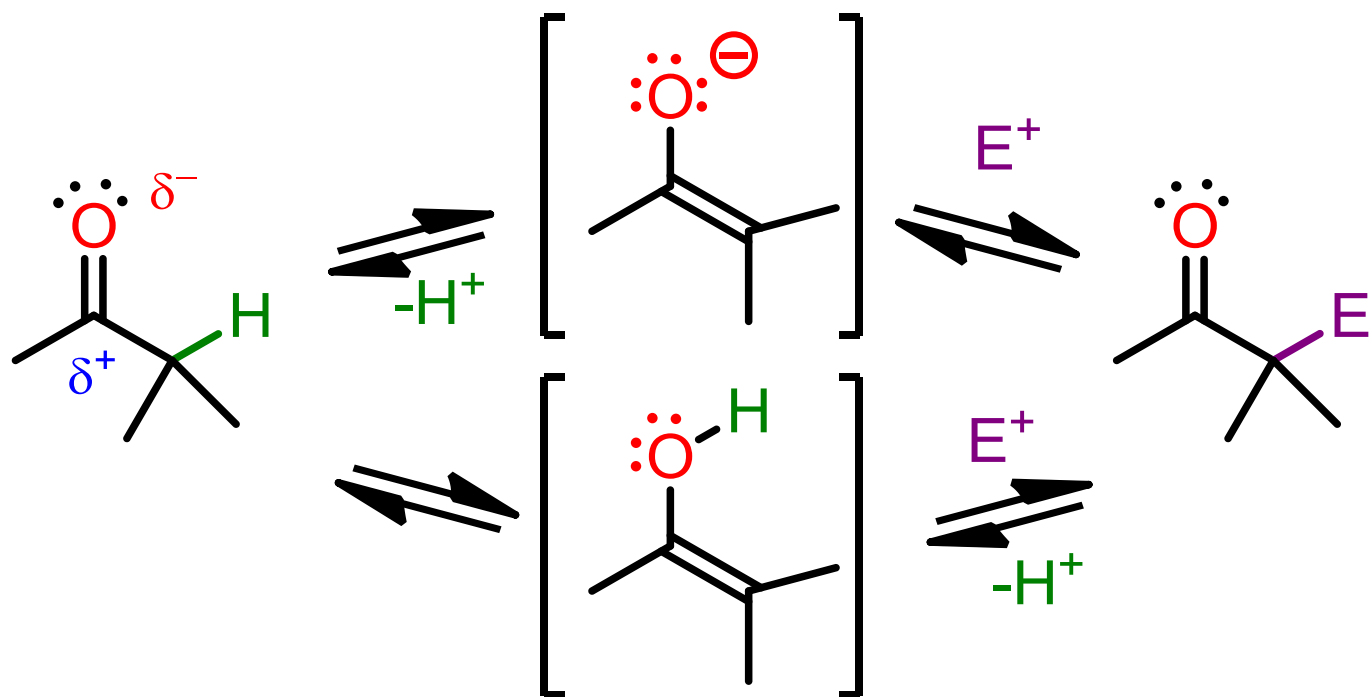
Reaktivita nitrilů



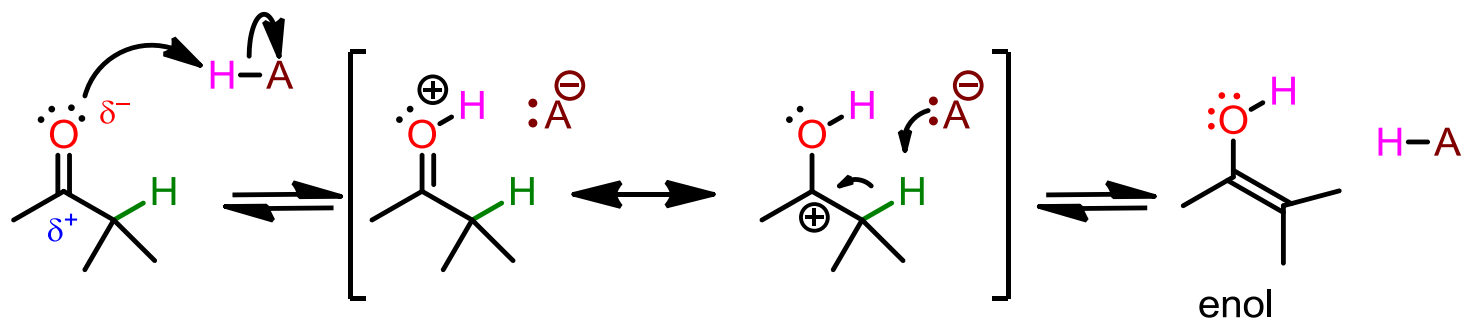
Funkční deriváty karboxylových kyselin



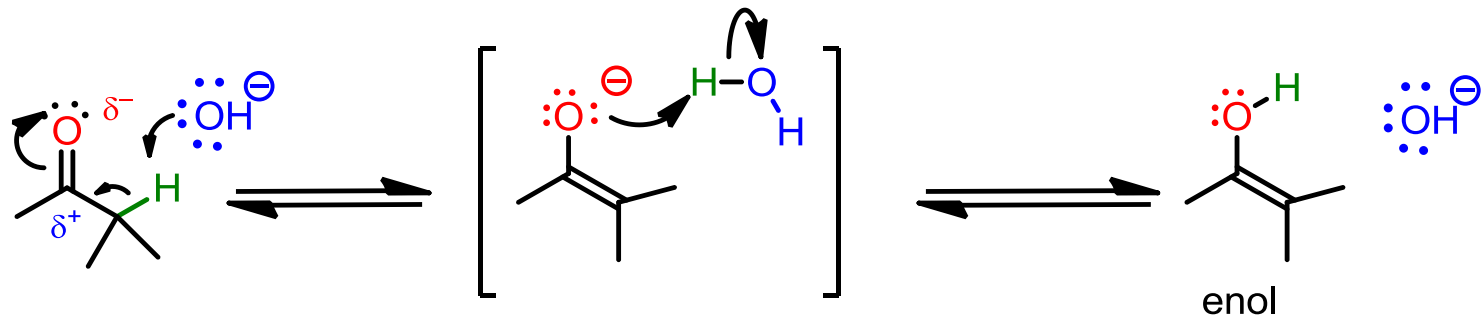
Reaktivita v α -poloze



Kysele katalyzovaná tvorba enolu

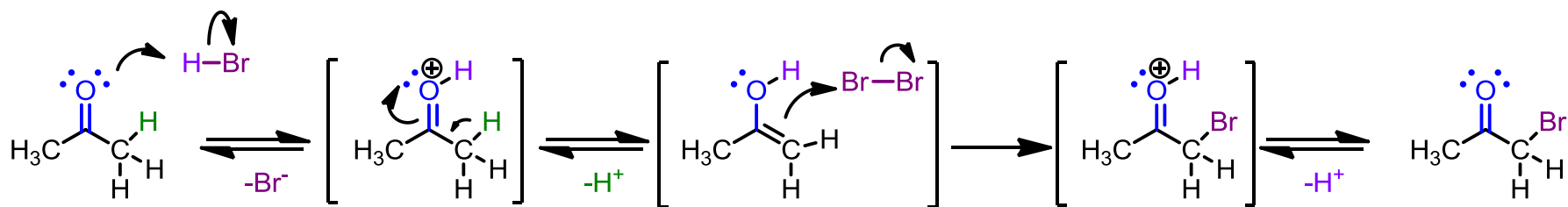
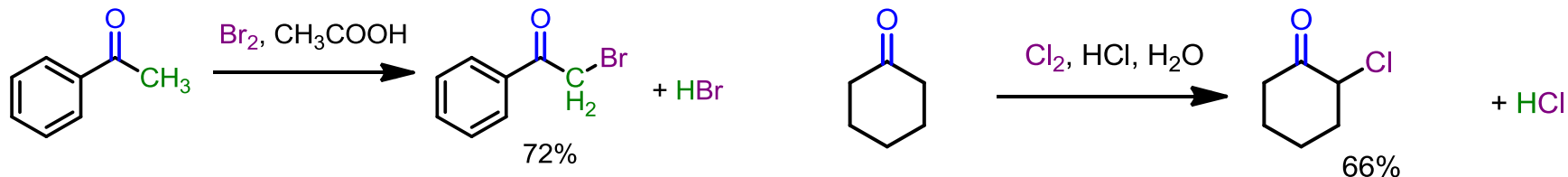


Bazicky katalyzovaná tvorba enolu

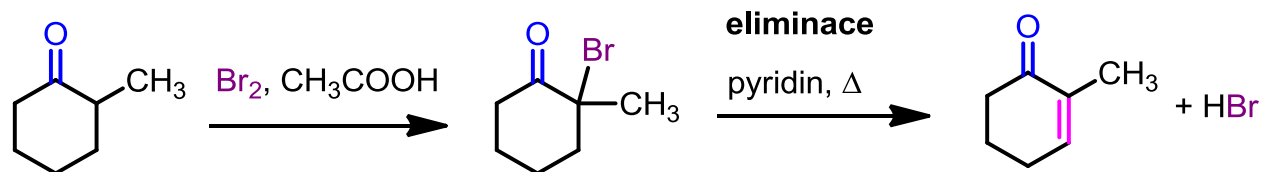


Kyse katalyzované substituce v α -poloze

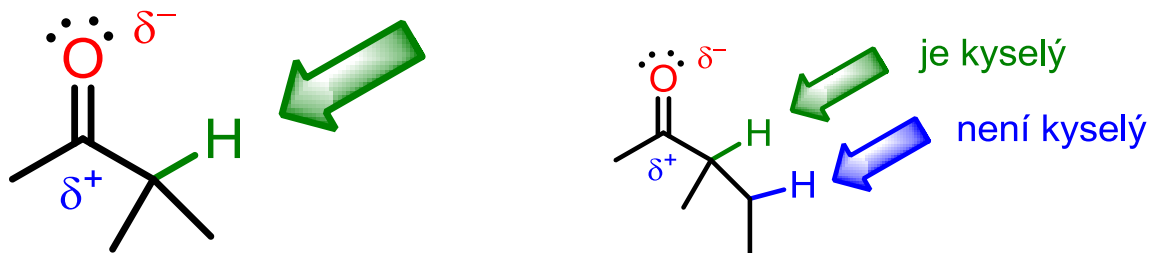
Kyse katalyzované halogenace aldehydů a ketonů



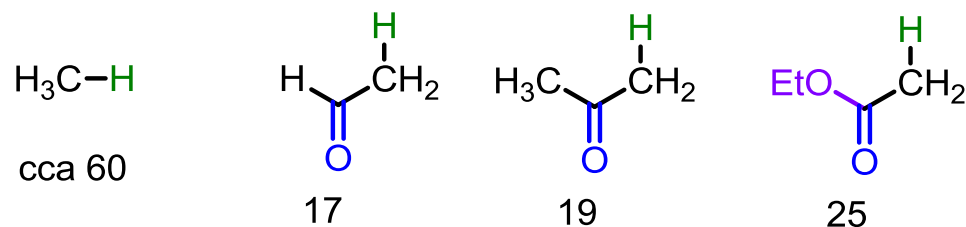
α -Bromketony jsou prekurzory pro α,β -nenasycené ketony



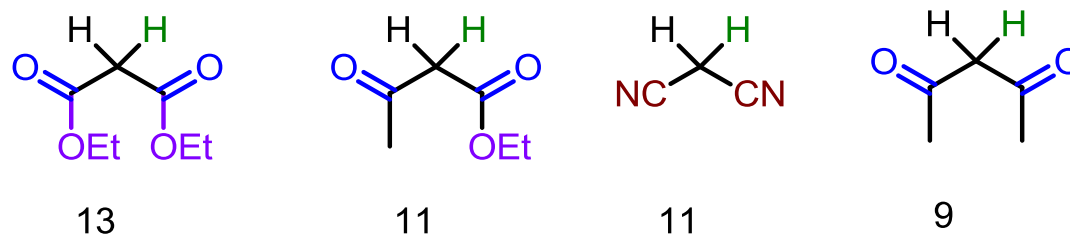
Vodíky v α -poloze ke karbonylu jsou kyselé



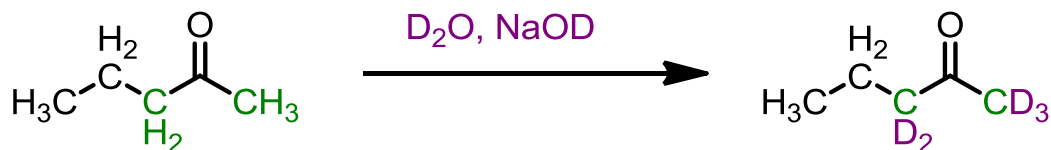
Hodnoty pK_a



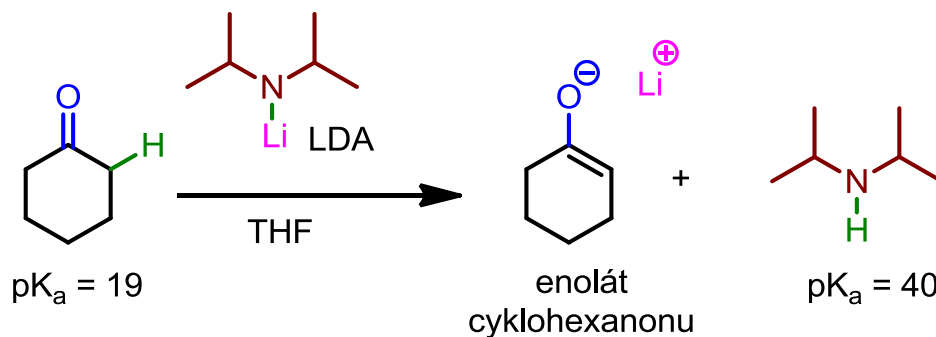
C-kyseliny



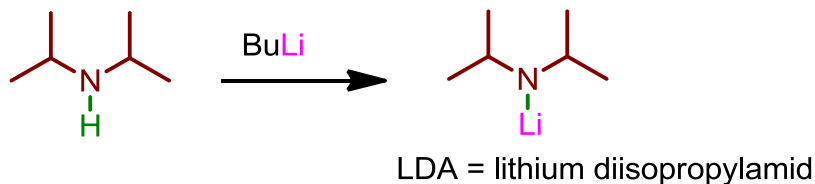
Výměna kyselých vodíků za deuterium



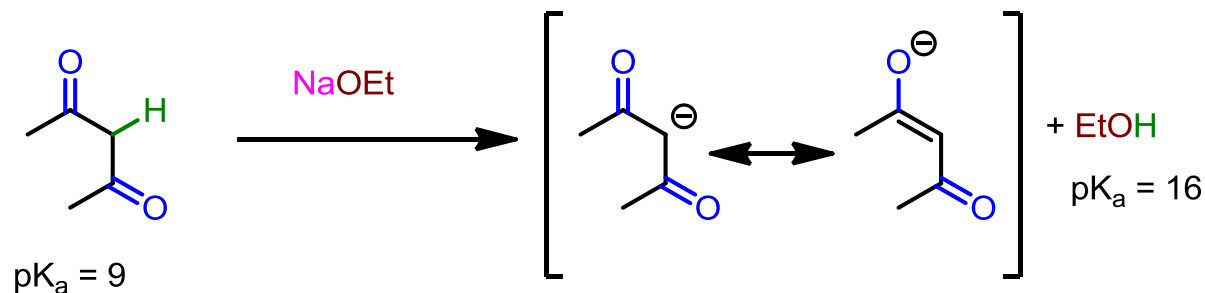
Pro deprotonaci ketonů nebo esterů je nutné použít velmi silné (nenukleofilní) báze



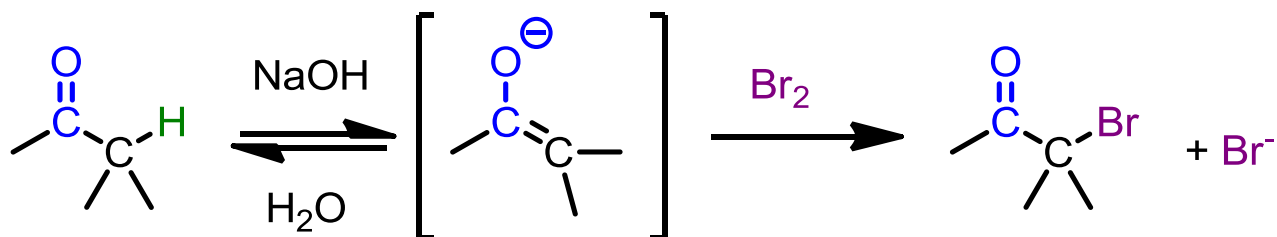
LDA je silná (nenukleofilní) báze obecně vhodná pro deprotonace karbonylových sloučenin



Pro deprotonaci dikarbonylových sloučenin lze použít slabší báze (např. NaOEt)

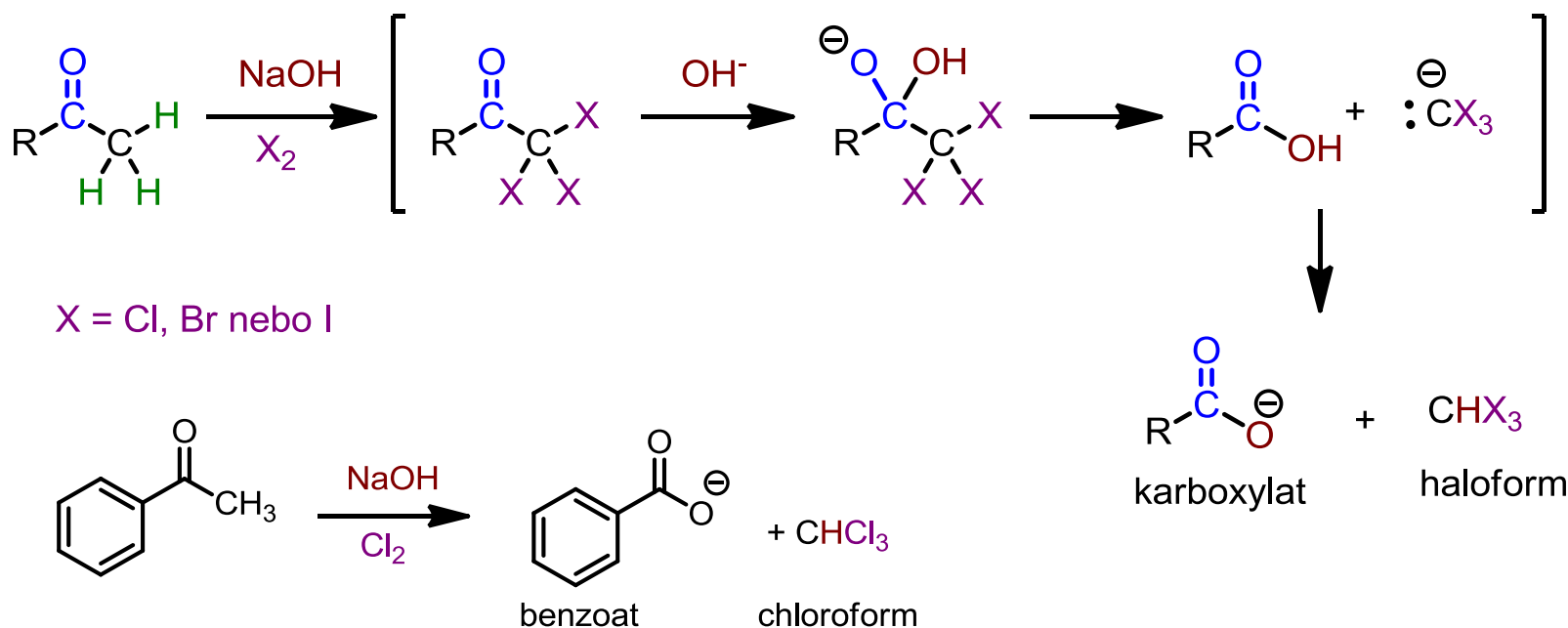


Halogenace v bazickém prostředí probíhá přes enolát

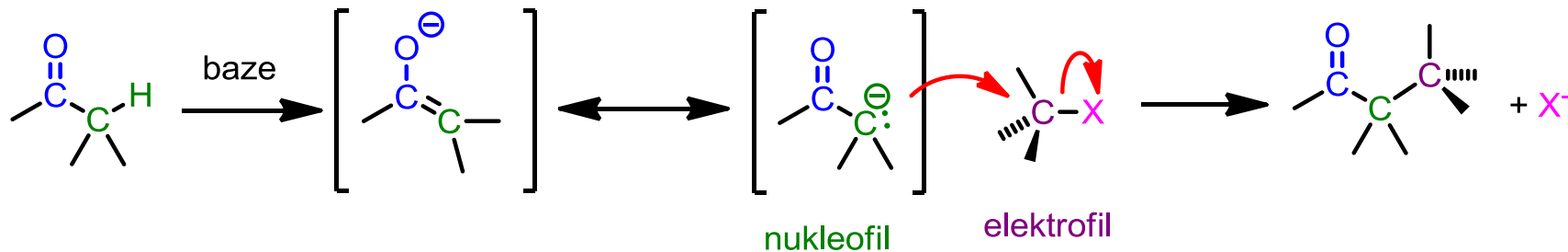


reakci je ovšem obtížné zastavit a probíhá do vyšších stupňů

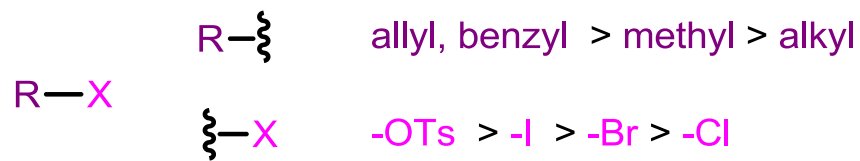
Haloformová reakce



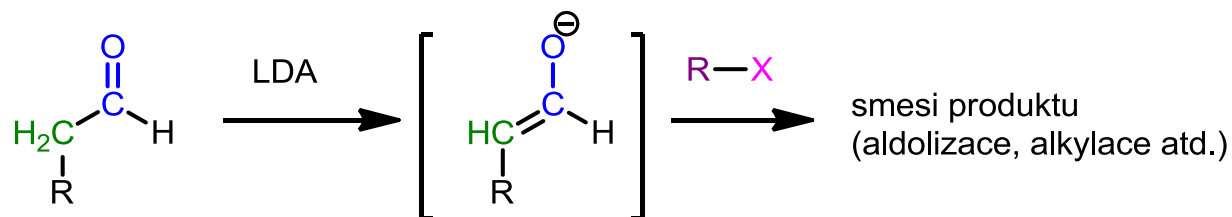
Alkylace enolátů - C-alkylace



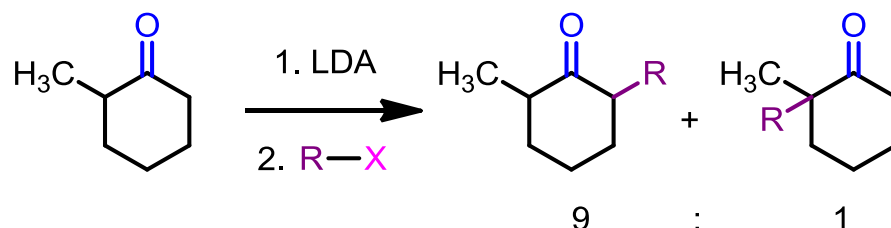
Alkylační činidla (elektrofily)



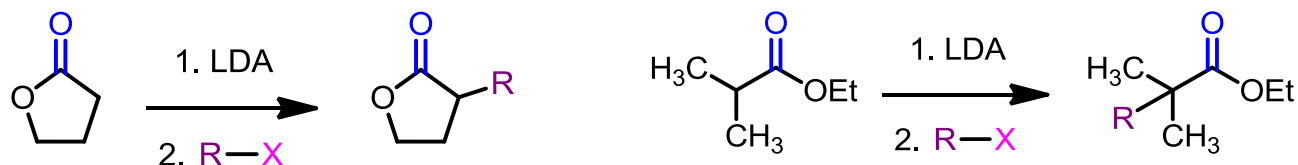
U aldehydů se alkylace enolátů nepoužívají, protože převažují aldolizace enolátů a vznikají směsi produ



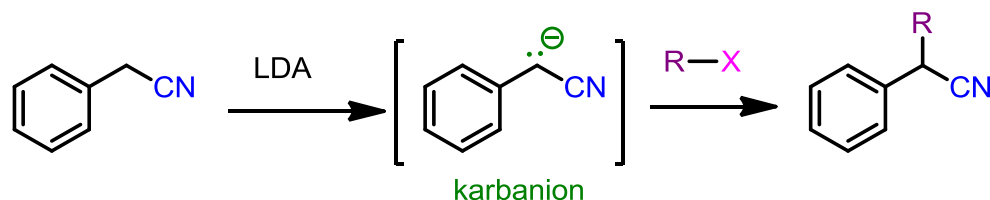
U ketonů alkylace enolátů lze použít, ale často vznikají směsi alkylačních produktů



U laktonů a esterů je alkylace enolátů synteticky využitelná, ale pořád nutno použít velmi silné báze (LDA)

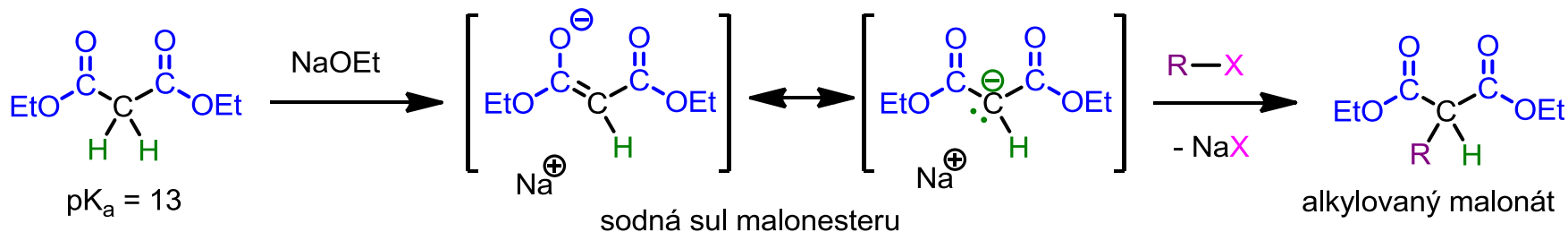


Také z nitrilů lze LDA vygenerovat karbanion, který podléhá alkylaci

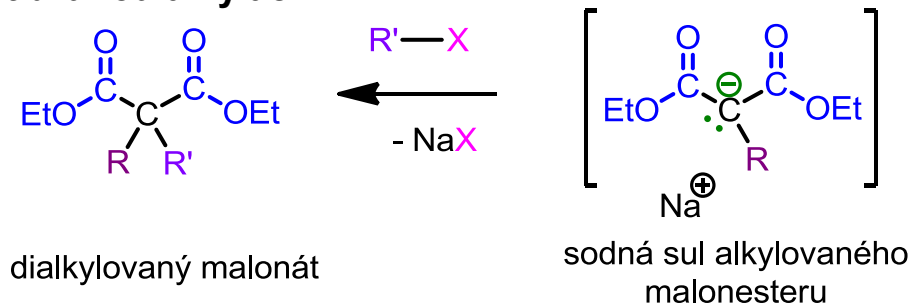


Alkylace enolátů – solí C-kyselin

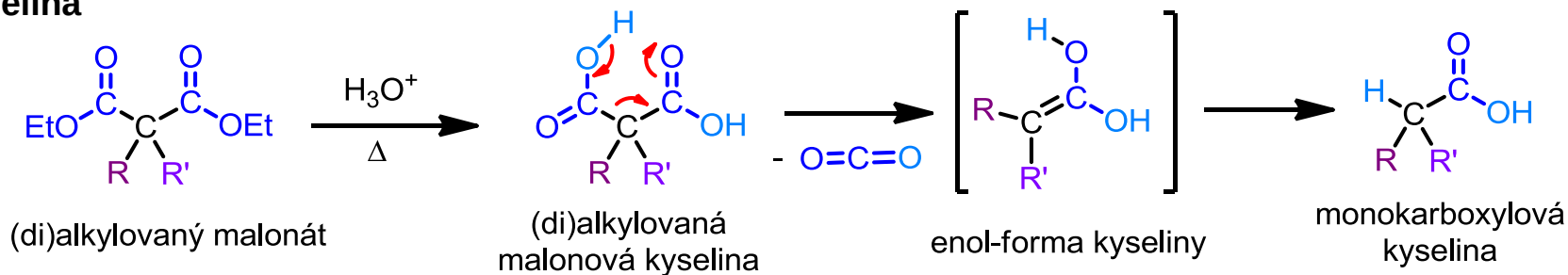
Diethyl-malonát je silnější kyselina, takže jej lze deprotonovat slabšími bázemi, např. NaOEt. Alkylace probíhá velmi čistě.



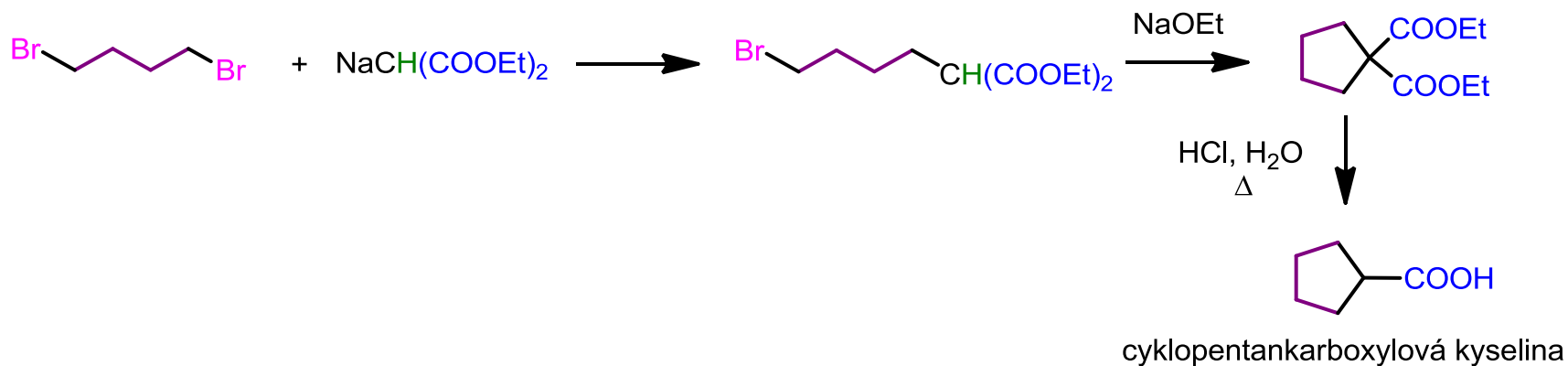
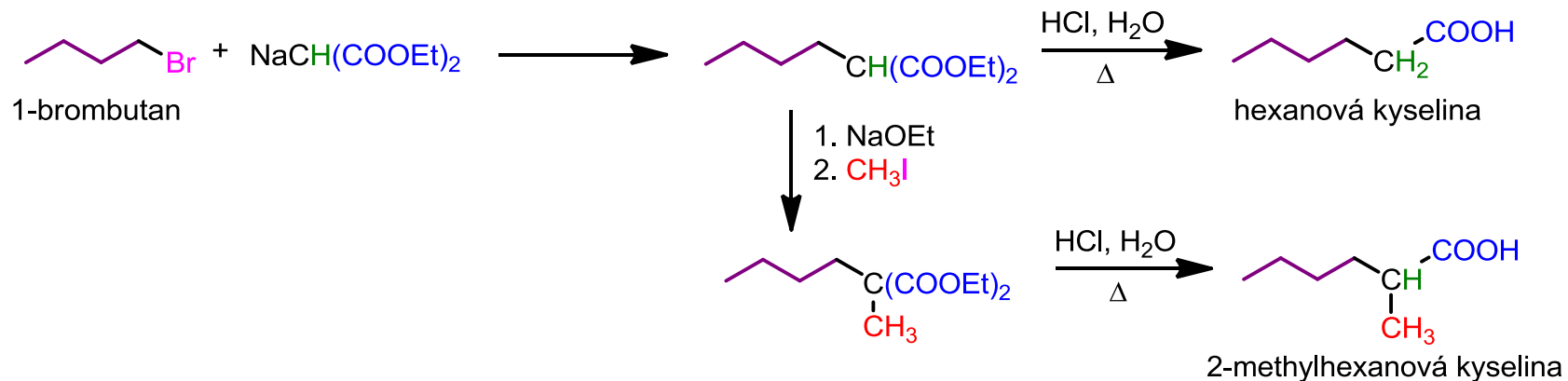
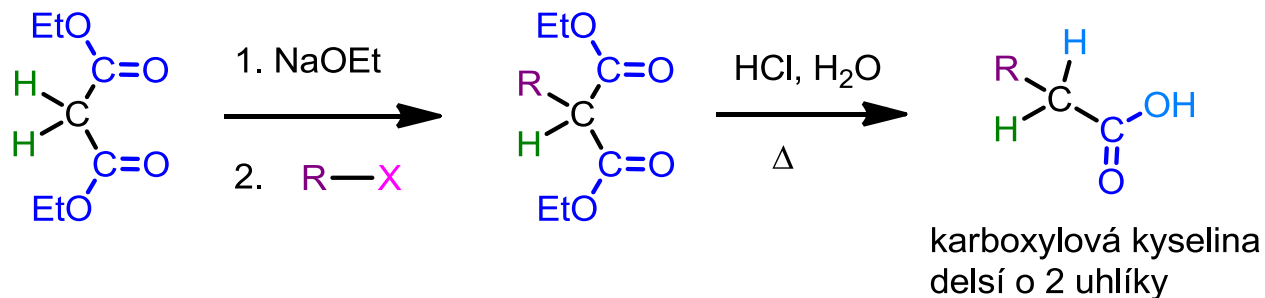
Monoalkylovaný diethyl-malonát lze znovu deprotonovat dalším ekvivalentem NaOEt a provést druhou alkylaci.



Při kyselé hydrolýze malonátů dochází k dekarboxylaci a vzniká substituovaná monokarboxylová kyselina

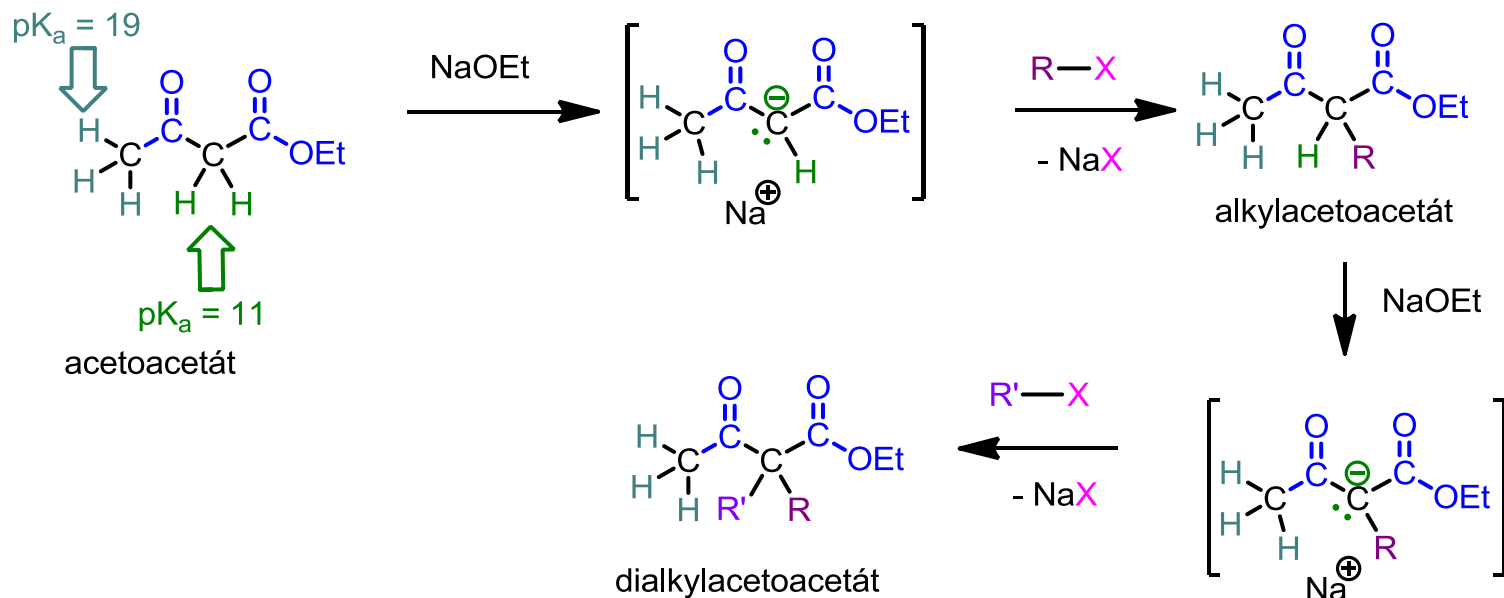


Malonesterová syntéza

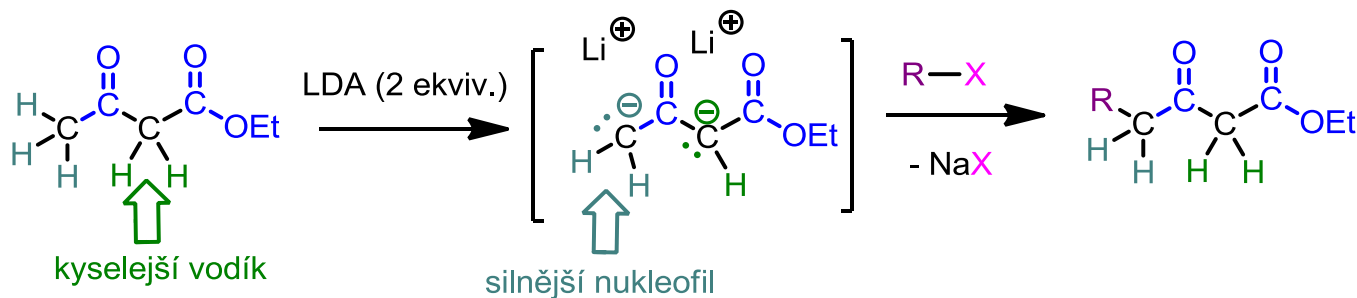


Alkylace enolátů – soli C-kyselin

Ethyl-acetoacetát je ještě kyselejší než malonát a alkyluje se analogicky.

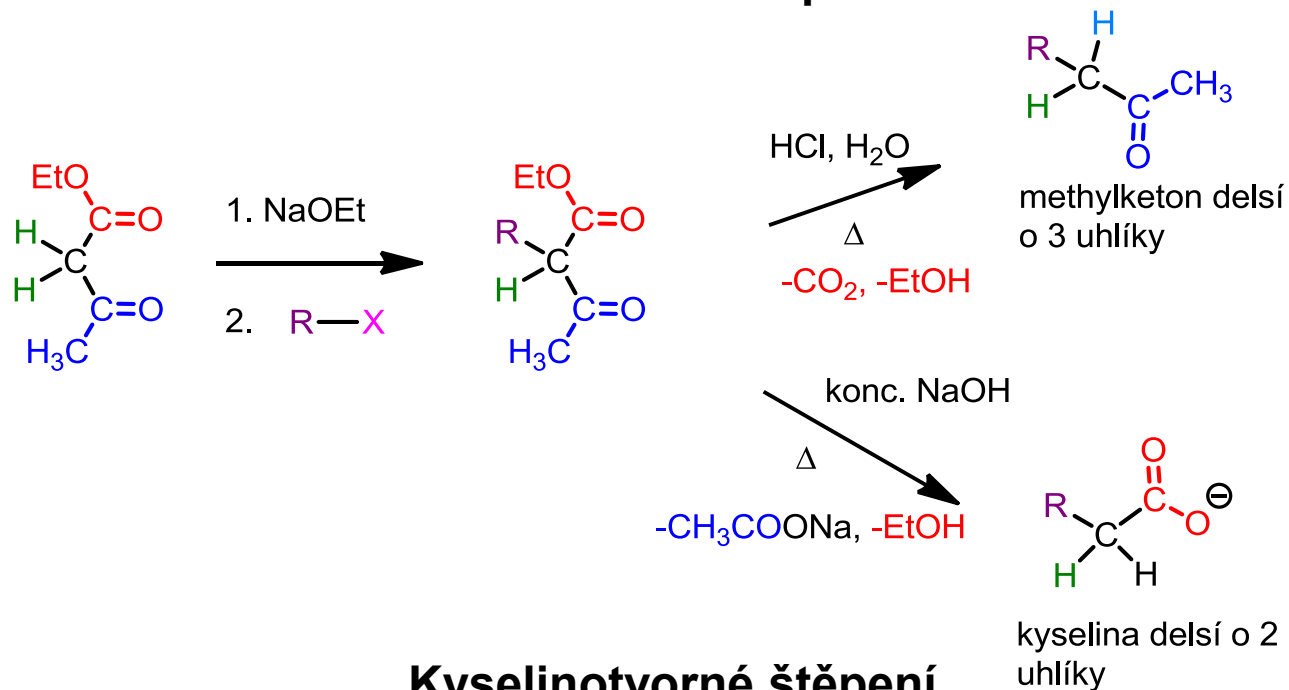


Dvojitá deprotonace acetoacetátu vede k dianiontu, který se alkyluje na uhlíku C-4, který je silnějším nukleofilem.

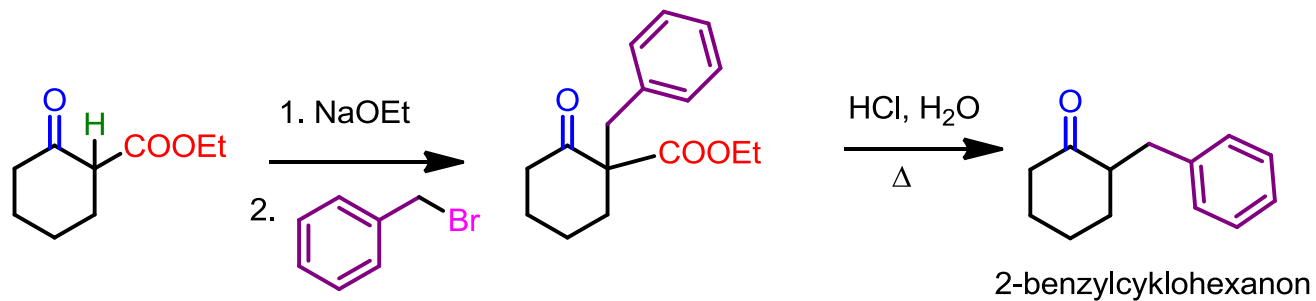
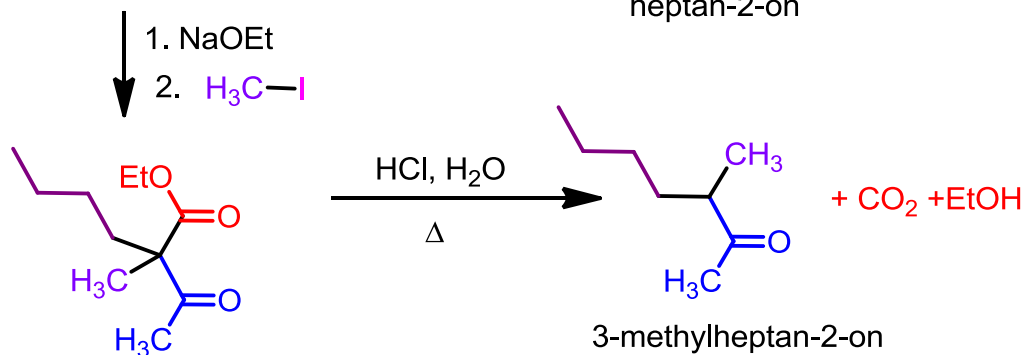
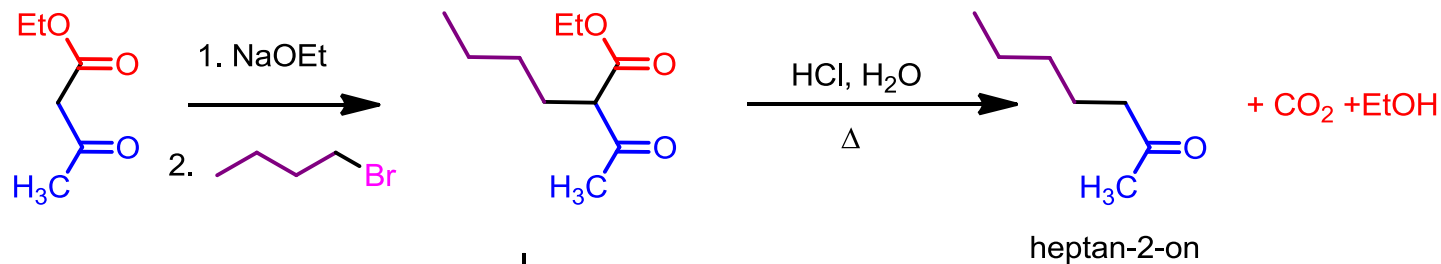


Acetoacetátová syntéza

Ketotvorné štěpení

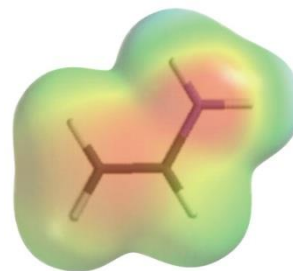
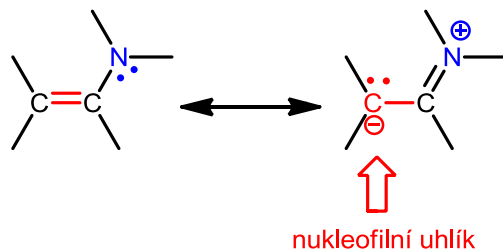


Acetoacetátová syntéza

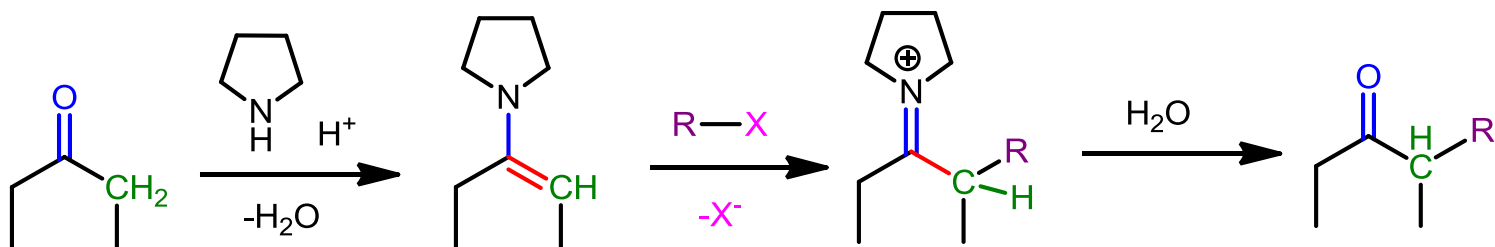


Alkylace enaminů

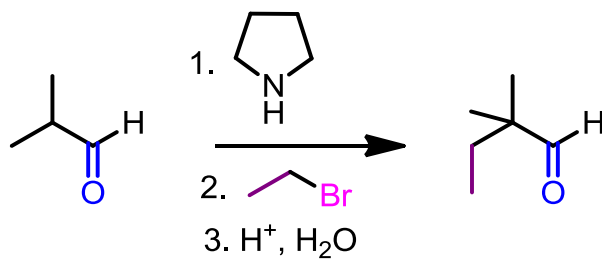
Enaminy



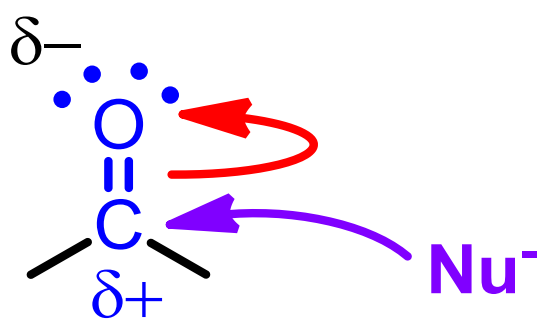
Ethenamine



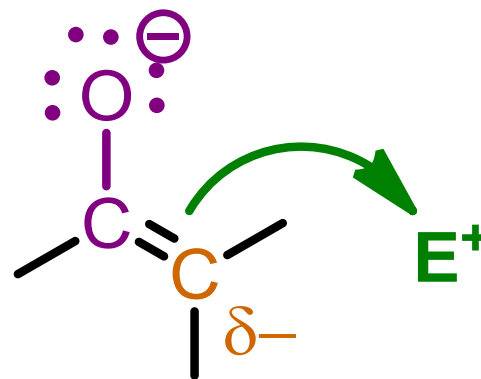
Alkylaci enaminů lze využít pro α -alkylaci ketonů i aldehydů



Reaktivita karbonylové skupiny a enolátového anionu

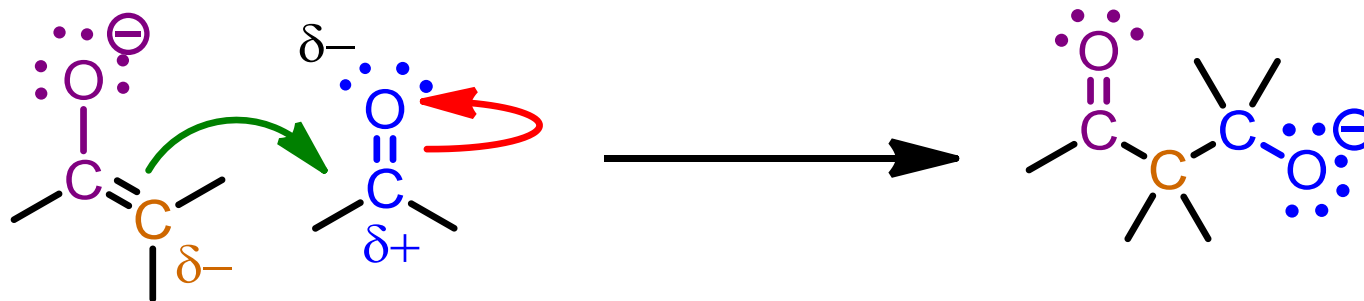


Elektrofilní uhlík karbonylové skupiny je atakován nukleofily

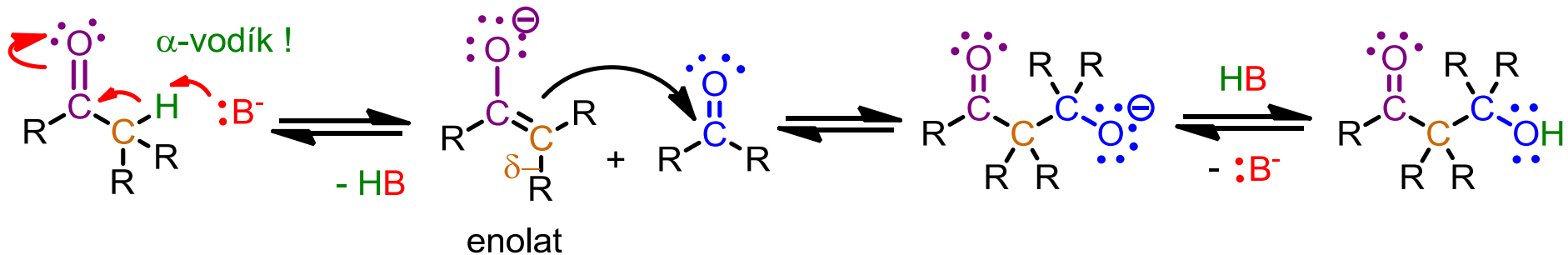


Nukleofilní enolátový ion atakuje elektrofilny

Aldolizace



Mechanismus aldolizace



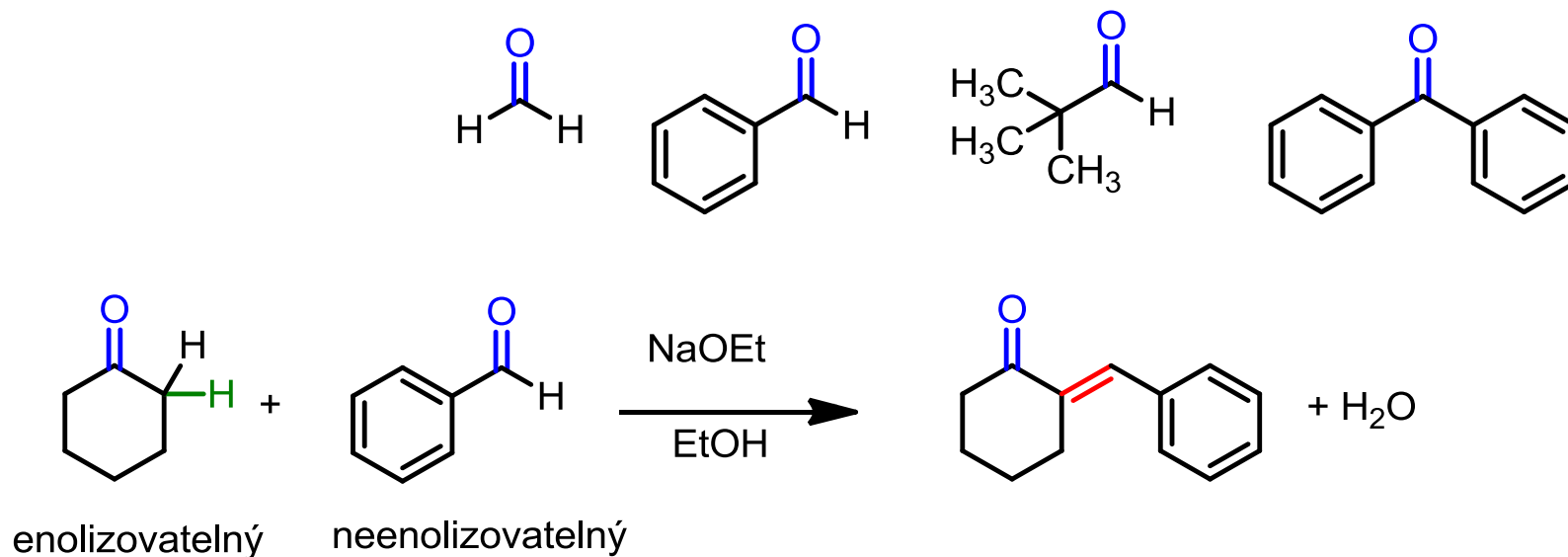
Je nutná
přítomnost α -
vodíku u jednoho
reaktantu

Báze stačí v
katalytickém množství

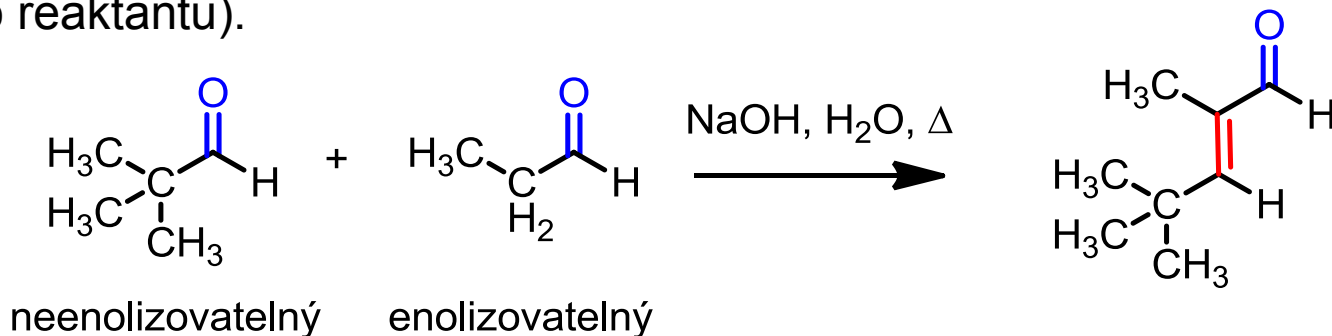
Aldolizace je vratná reakce a rovnováha závisí na typu karbonylové sloučeniny, bázi, rozpouštědle a teplotě

Selektivní smíšená aldolizace (aldolová kondenzace)

- jeden z reaktantů nemá β -vodíky (není enolizovatelný)

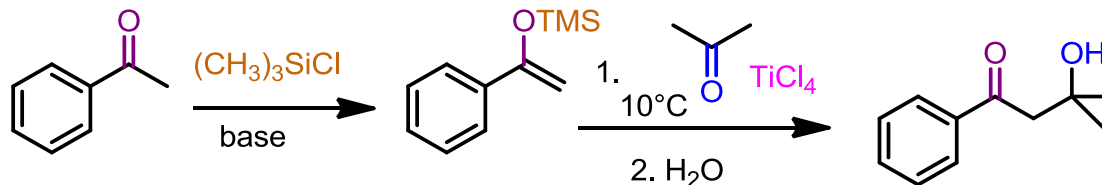
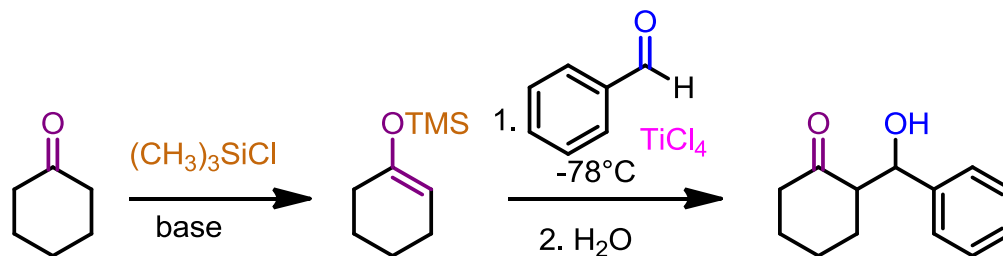
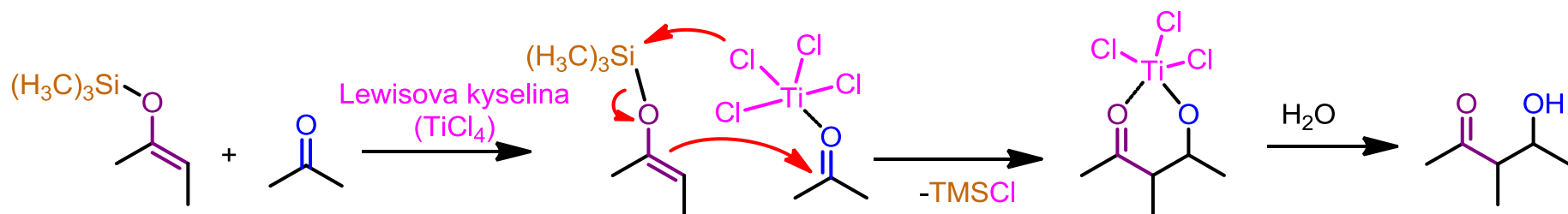


V případě aldehydů je nutno enolizovatelný aldehyd přidávat pomalu, aby se zamezilo samoaldolizaci (vzniká jen malé množství enolátu, který ihned zreaguje s přebytkem druhého reaktantu).



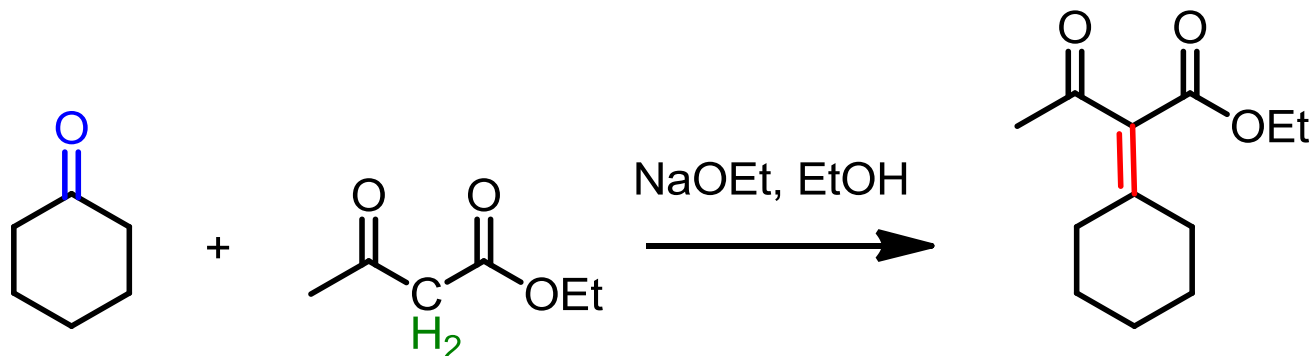
Selektivní smíšená aldolizace (aldolová kondenzace)

- reakce ketonu/aldehydu se silylenoletherem (Mukayamova reakce)

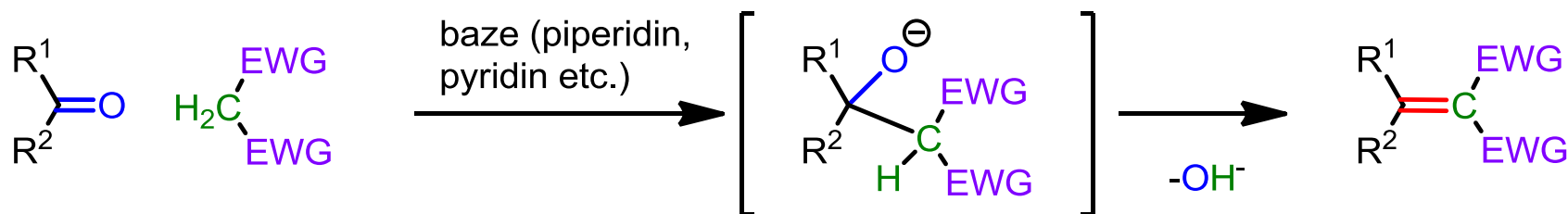


Selektivní smíšená aldolizace (aldolová kondenzace)

- jeden z enolizovatelných reaktantů je výrazně kyselejší než druhý

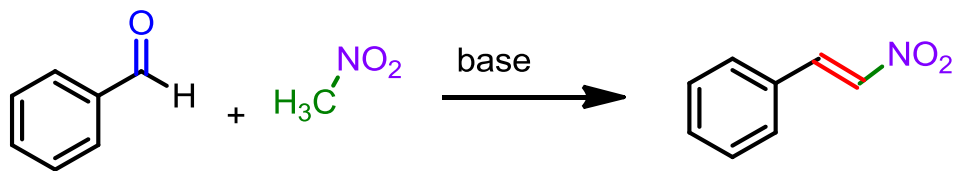
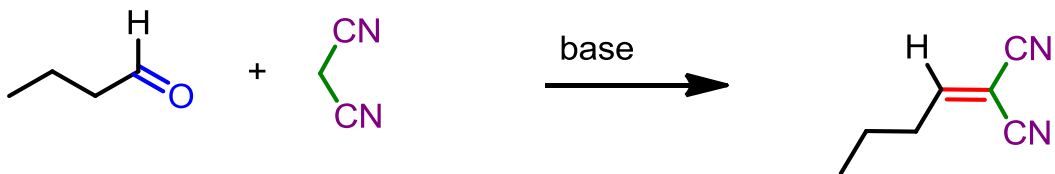
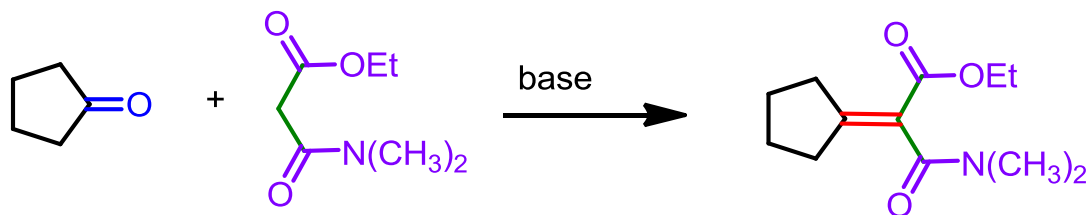
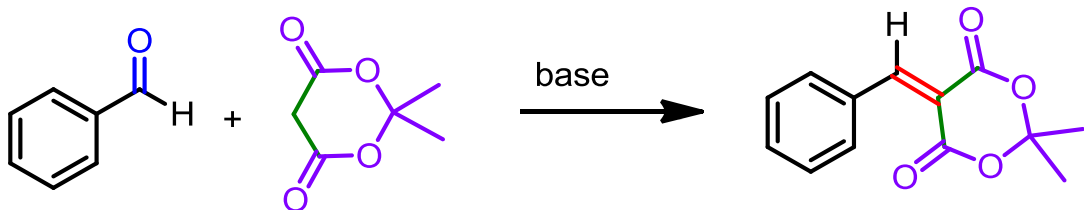


Knoevenagelova kondenzace

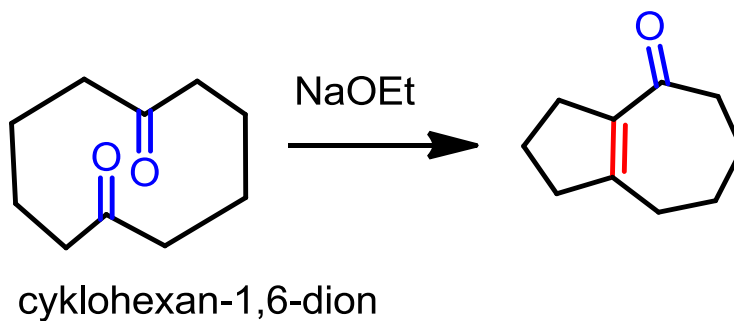
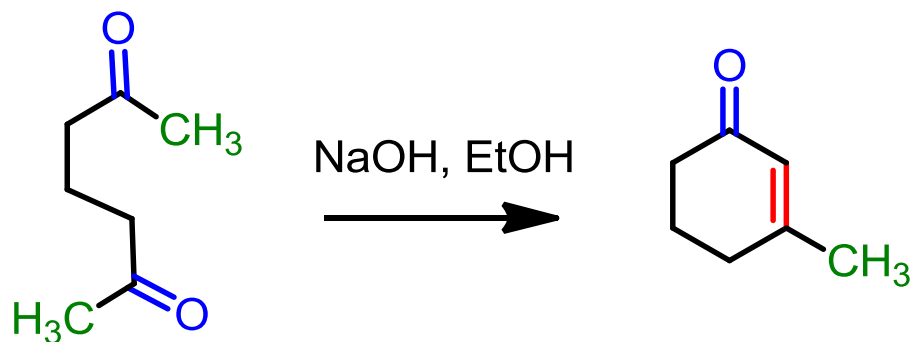
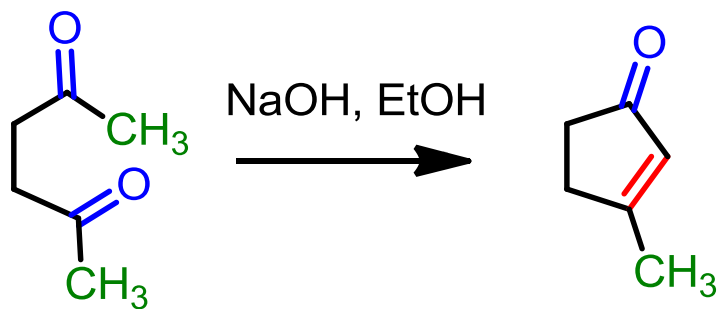


EWG = elektronakceptorní
skupina: COOR, COR, CN, NO₂

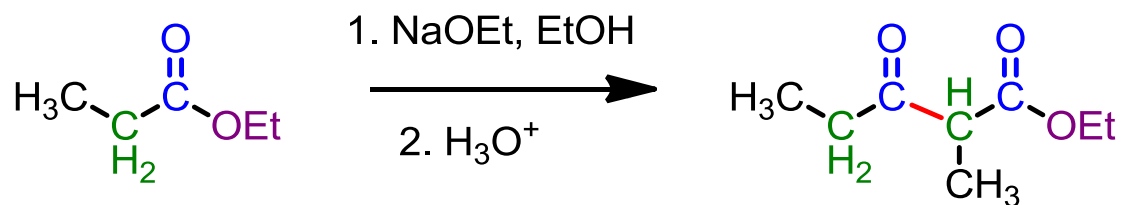
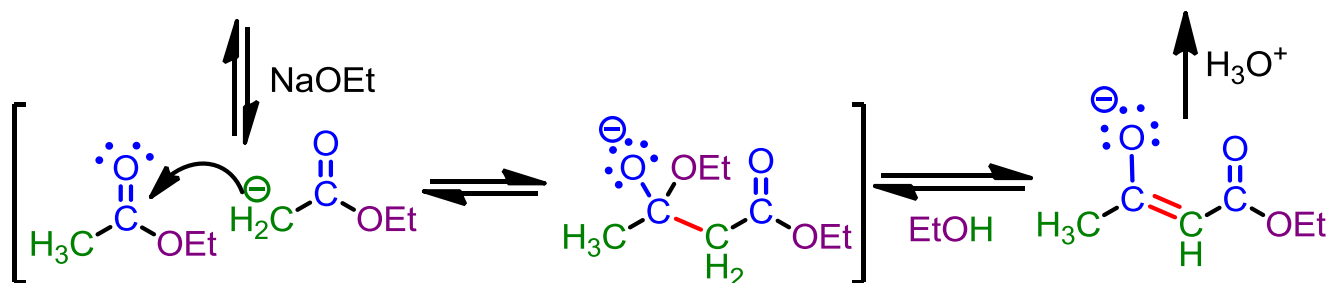
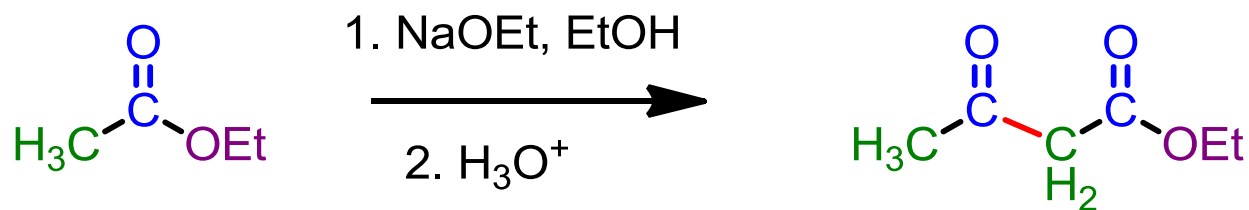
Knoevenagelova kondenzace



Intramolekulární aldolová kondenzace

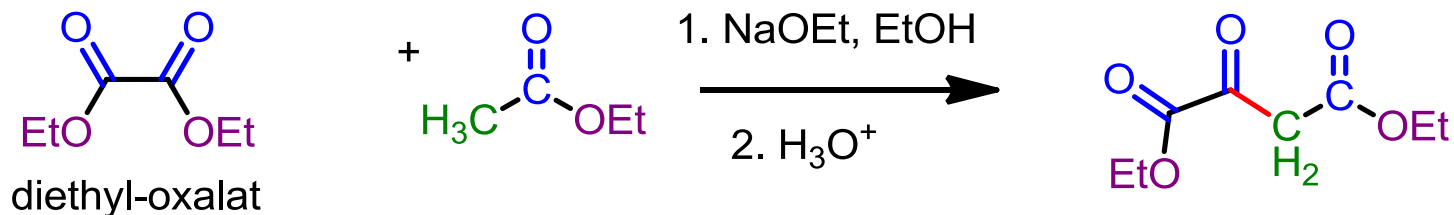
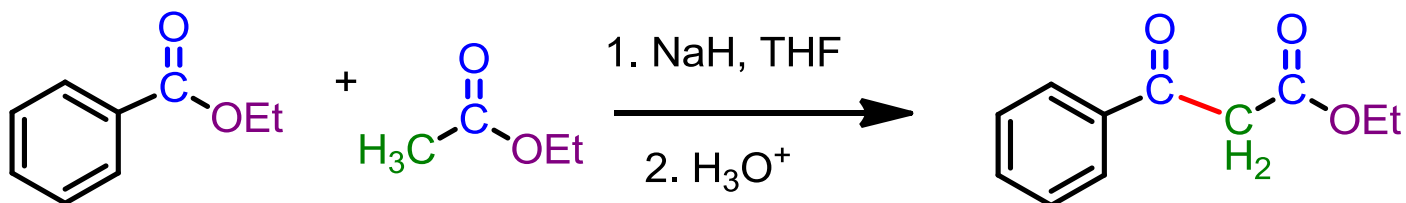


Claisenova kondenzace

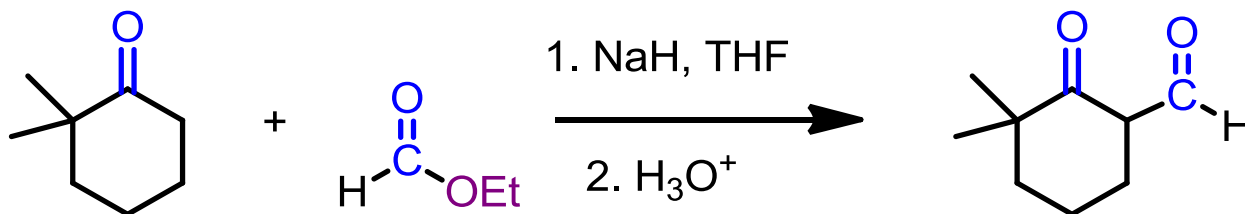


Smíšená Claisenova kondenzace

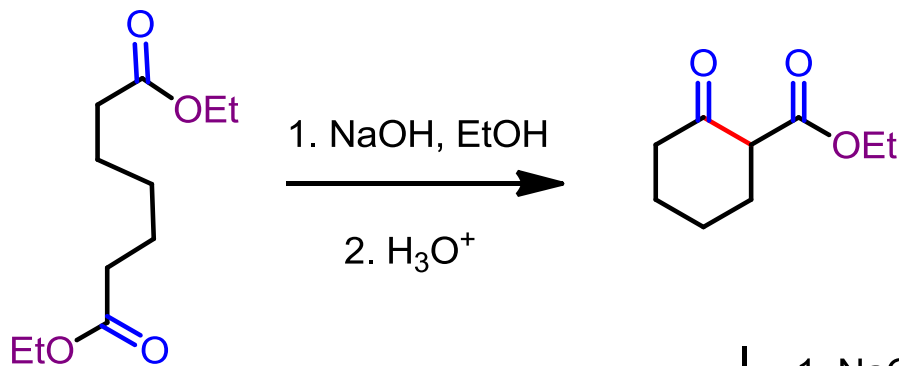
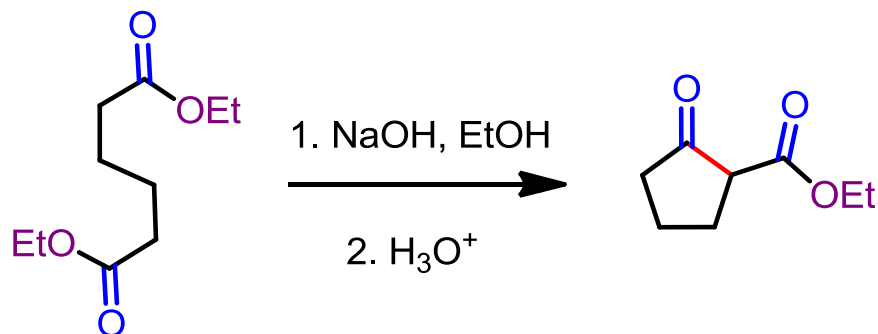
Selektivně probíhá Claisenova kondenzace, kdy jeden ester nemá α -vodíky



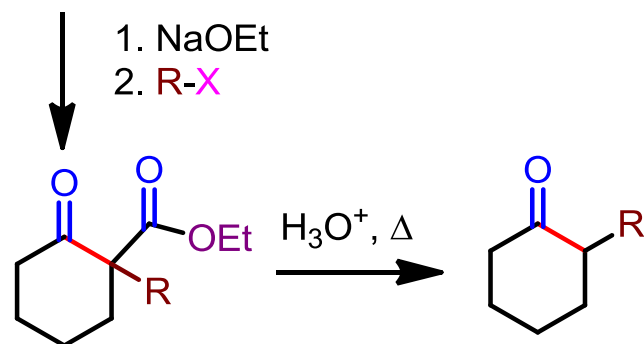
Podobně reagují i ketony s estery



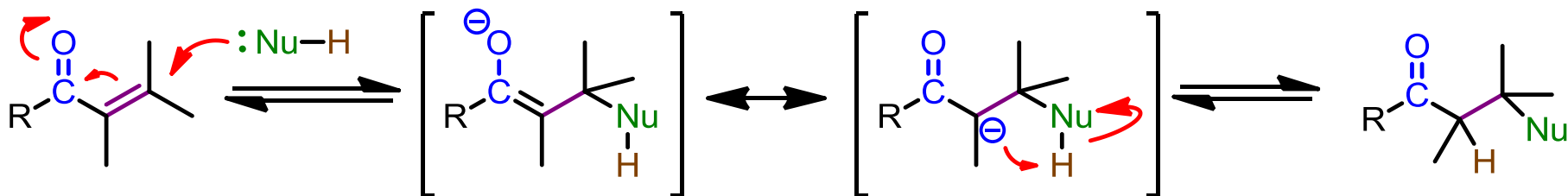
Intramolekulární Claisenova kondenzace – Dieckmannova reakce



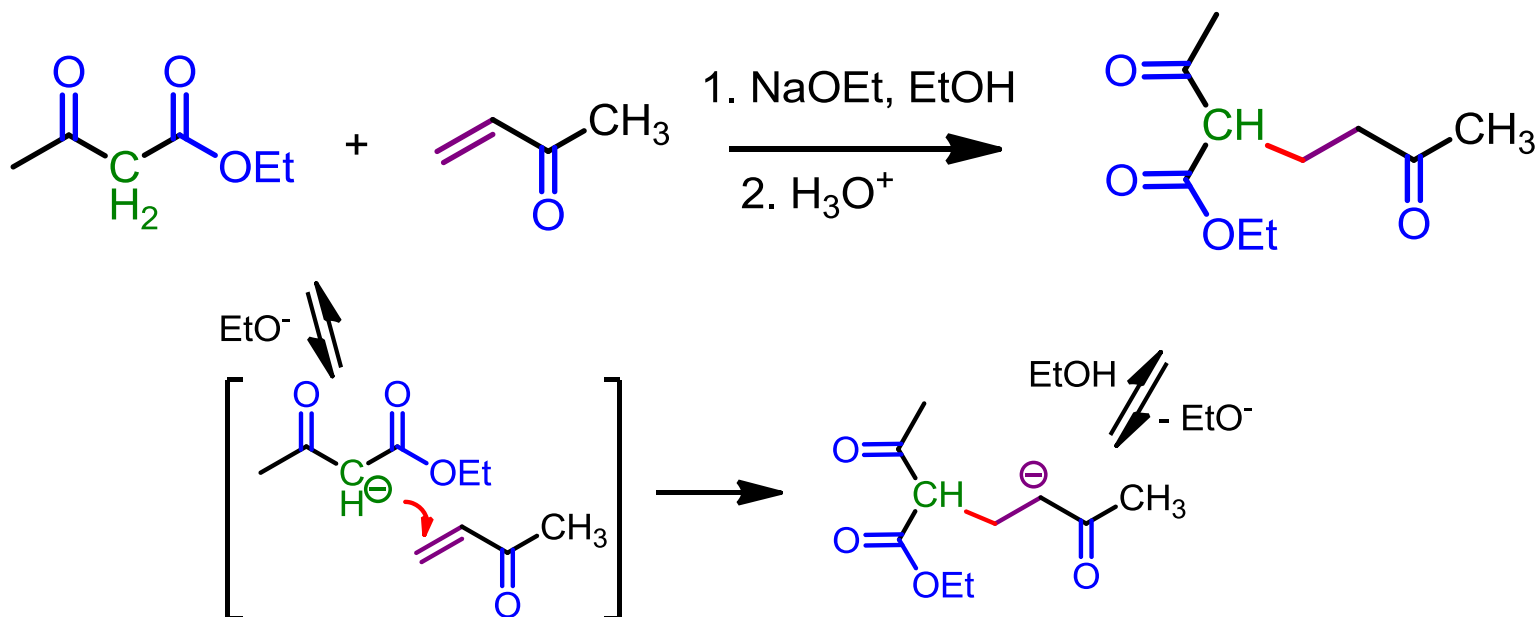
β -ketoestery jsou užitečné intermediáty pro alkylace a dekarboxylace



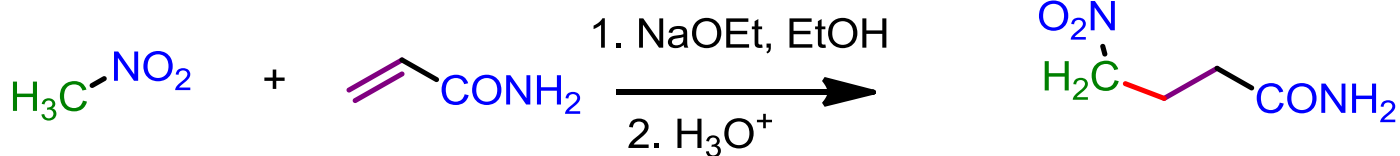
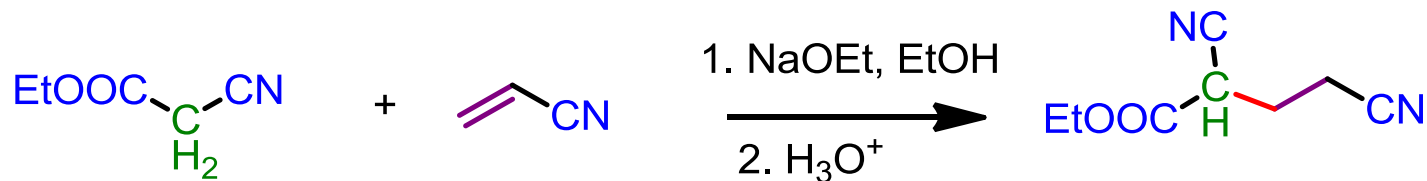
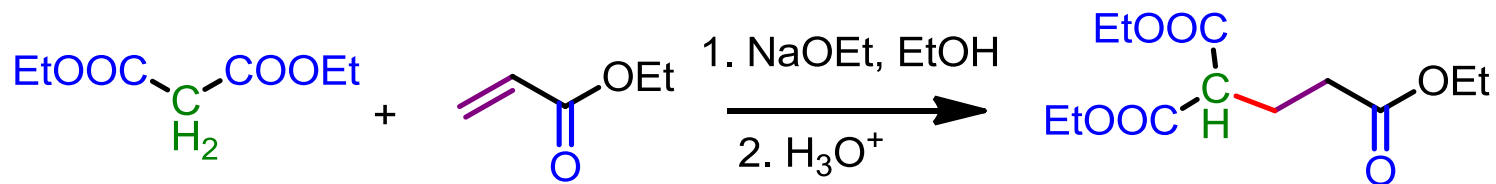
Konjugovaná adice na α,β -nenasycené karbonylové sloučeniny



Michaelova adice - konjugovaná adice enolátů na α,β -nenasycené karbonylové sloučeniny



Michaelova adice – další příklady



Robinsonova anelace - Michaelova adice + aldolová kondenzace

