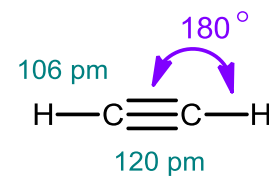
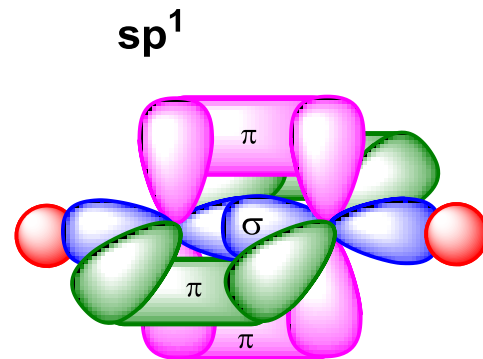
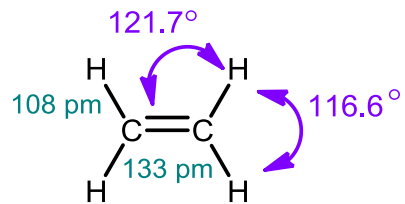
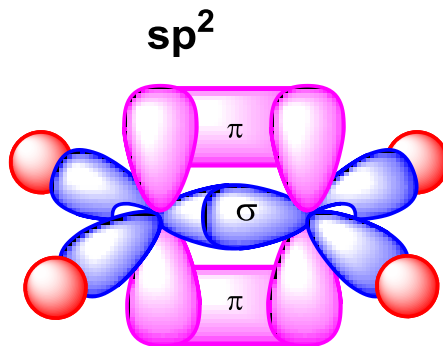
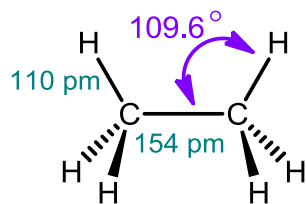
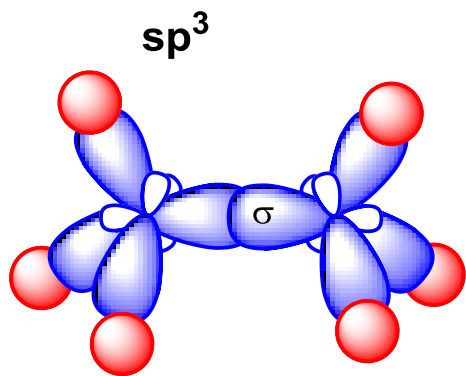
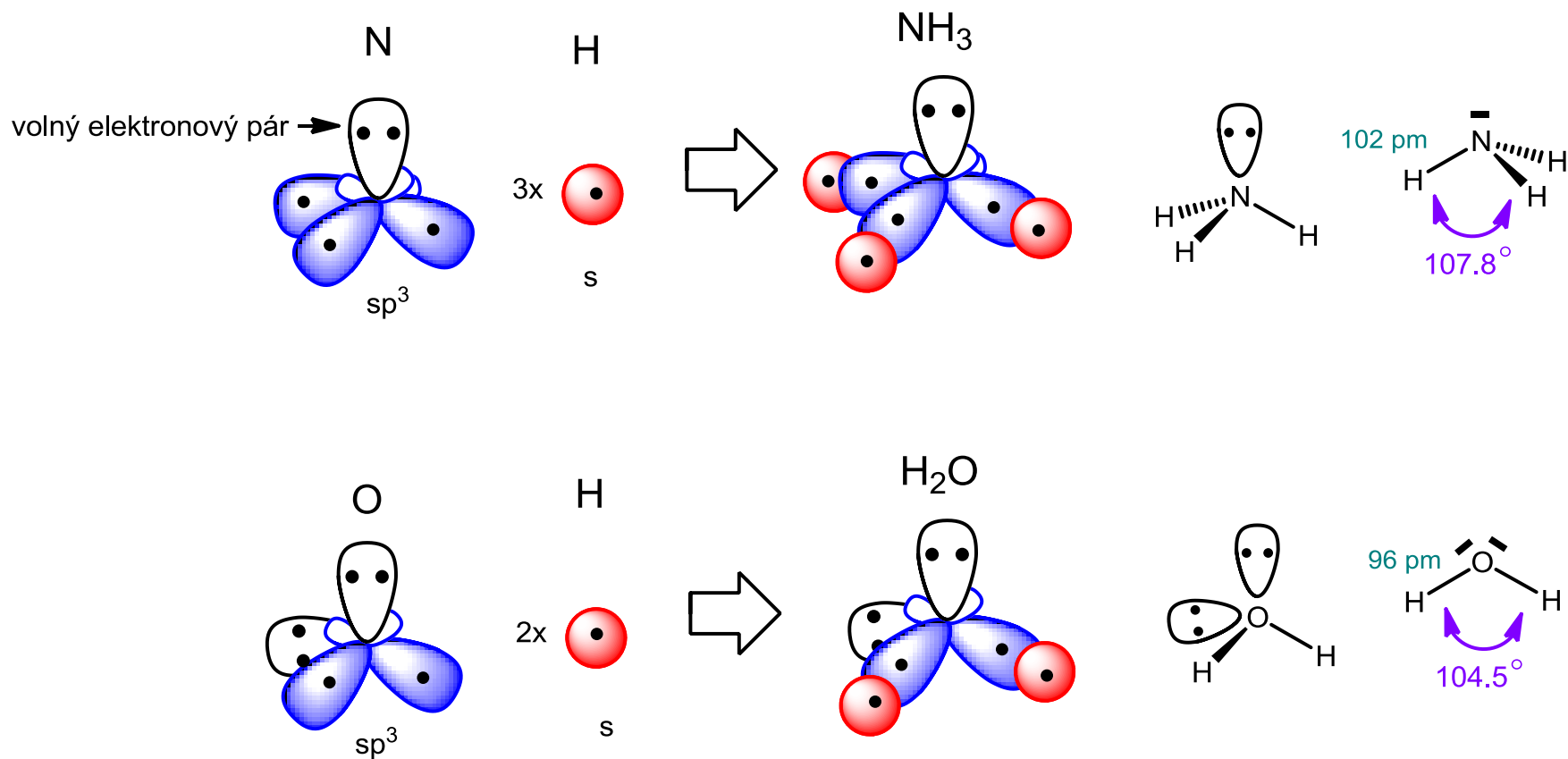


# Organická chemie (KATA) rychlý souhrn a opakování





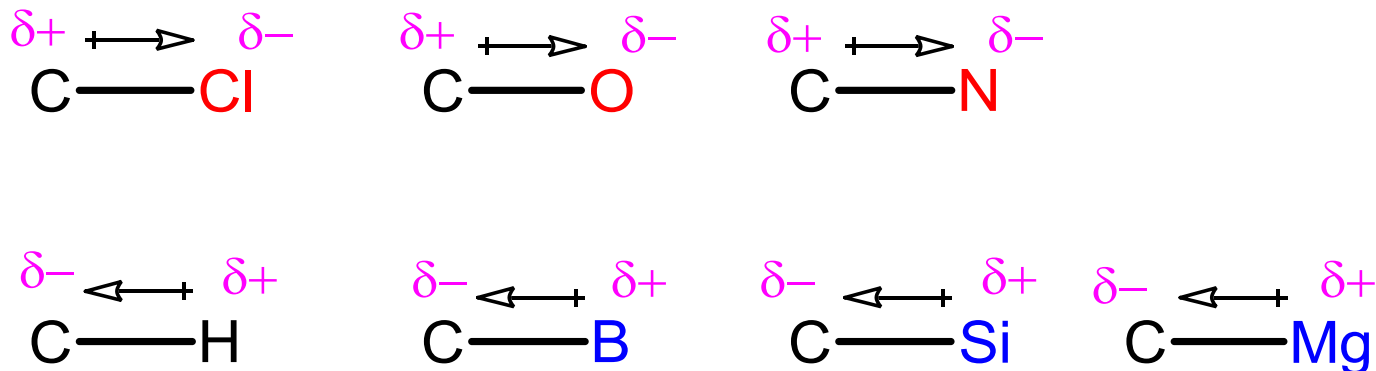
# Molekulové orbitály – hybridizace N a O



# Polarita vazby, indukční 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**.

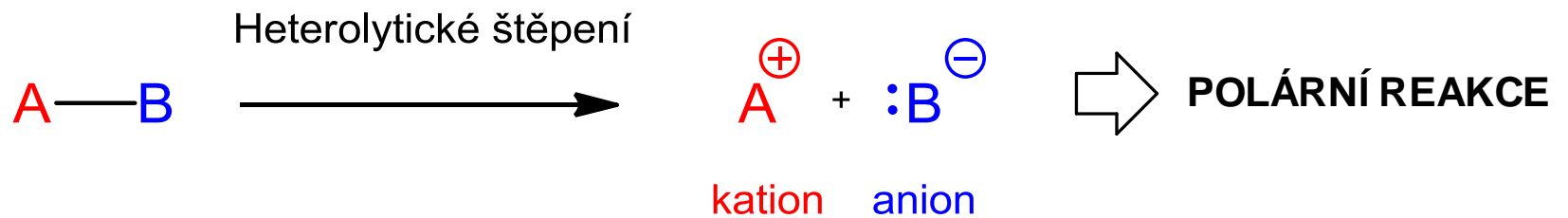
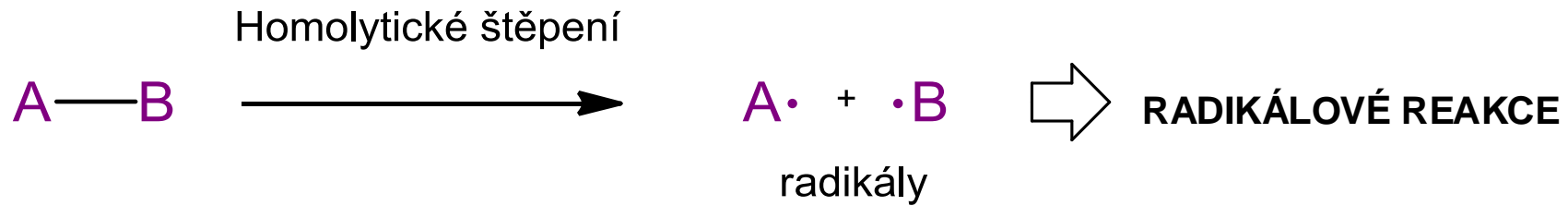


Posun valenčních elektronů označujeme u polárních kovalentních vazeb jako **indukční efekt**.

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



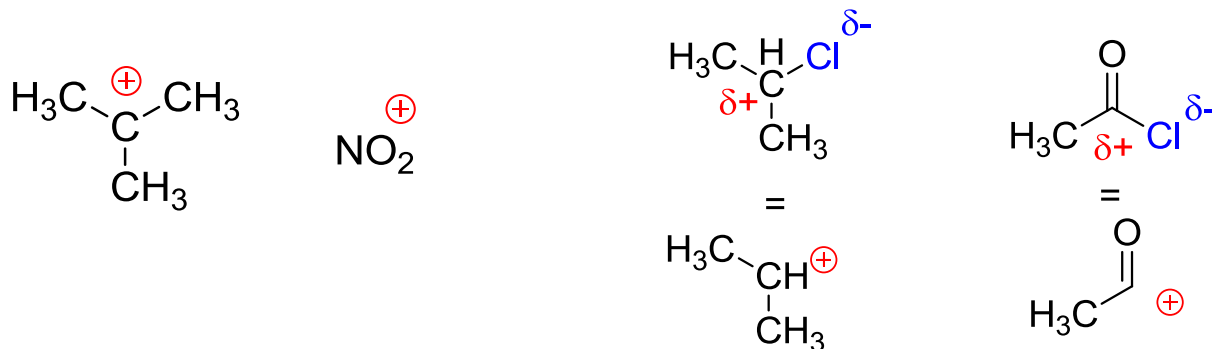
# Elektrofilní a nukleofilní reagenty

## Polární reakce



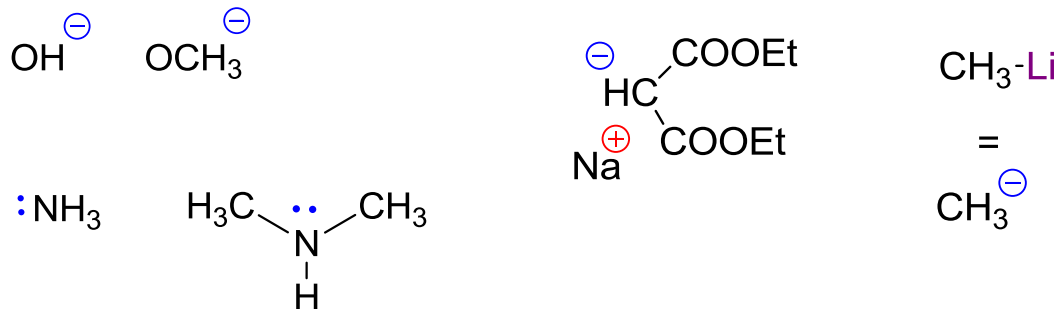
### Elektrofilní reagent:

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



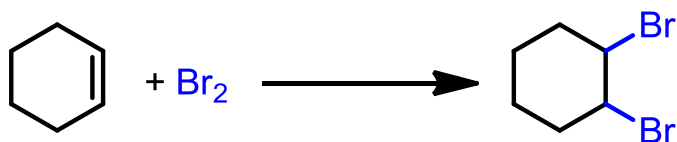
### Nukleofilní reagent:

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

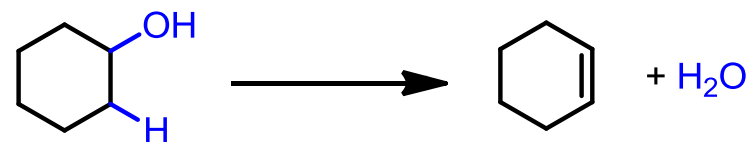
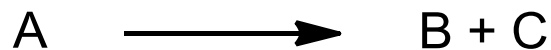


# Typy reakcí v organické chemii

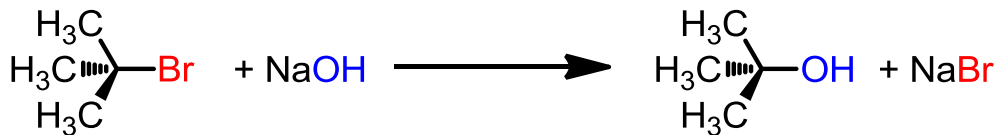
## ADICE



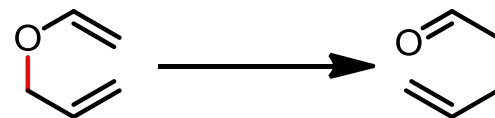
## ELIMINACE



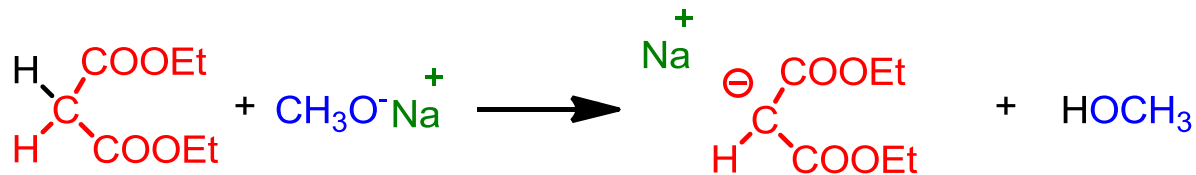
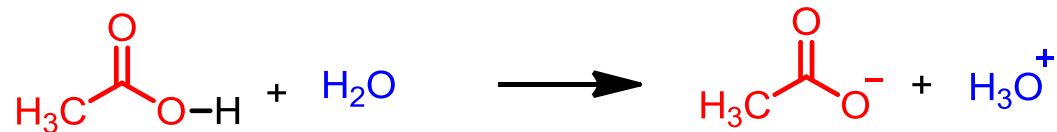
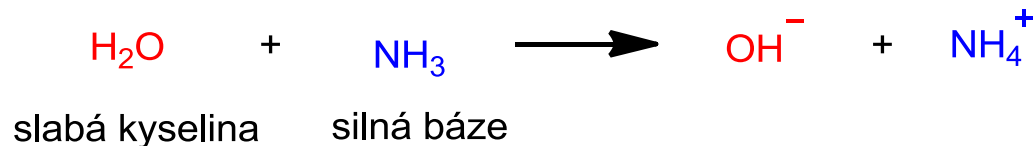
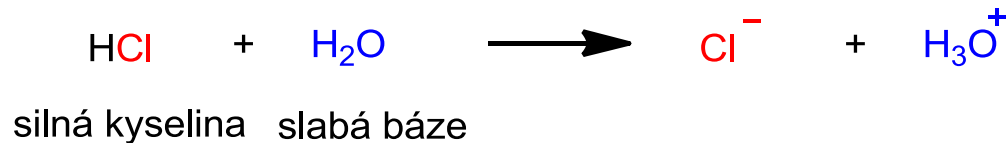
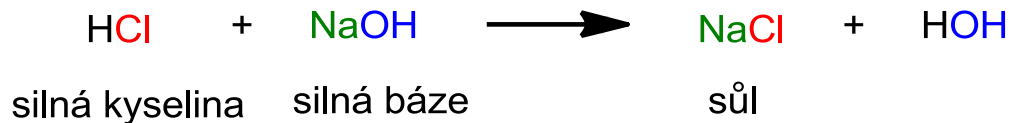
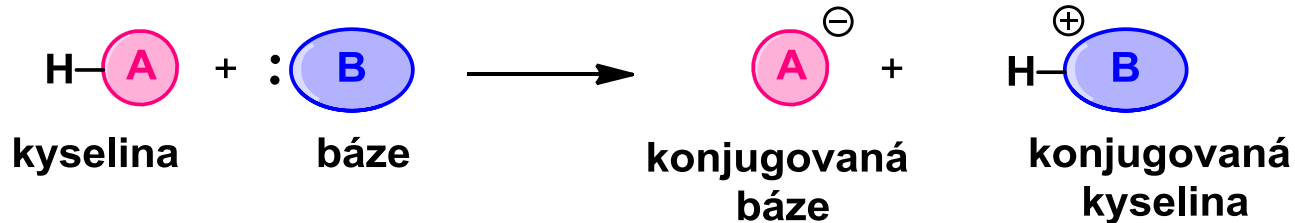
## SUBSTITUCE



## PŘESMYKY

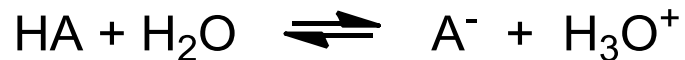


# Kyseliny a báze - Brønstedovy





# Kyseliny a báze - Brønstedovy





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

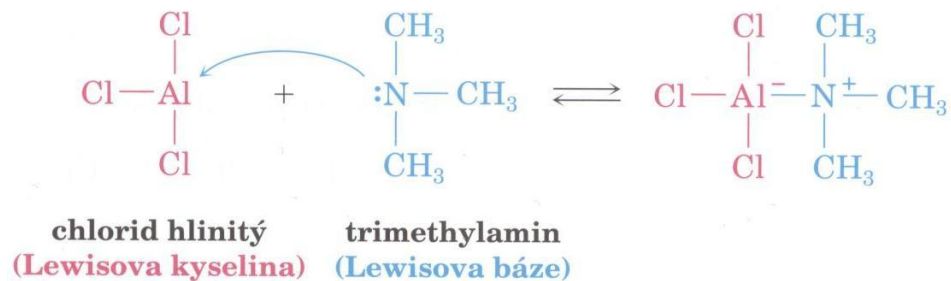
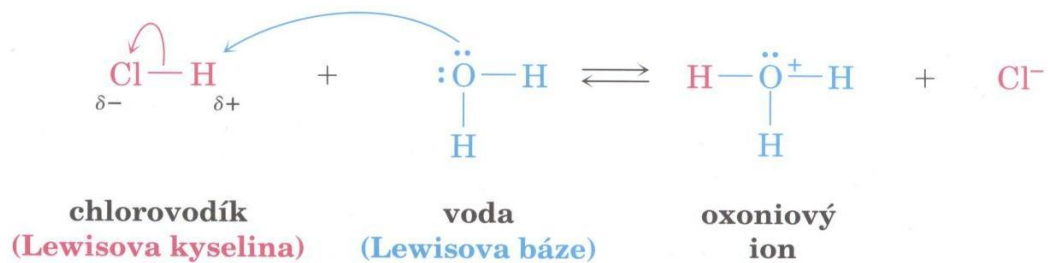
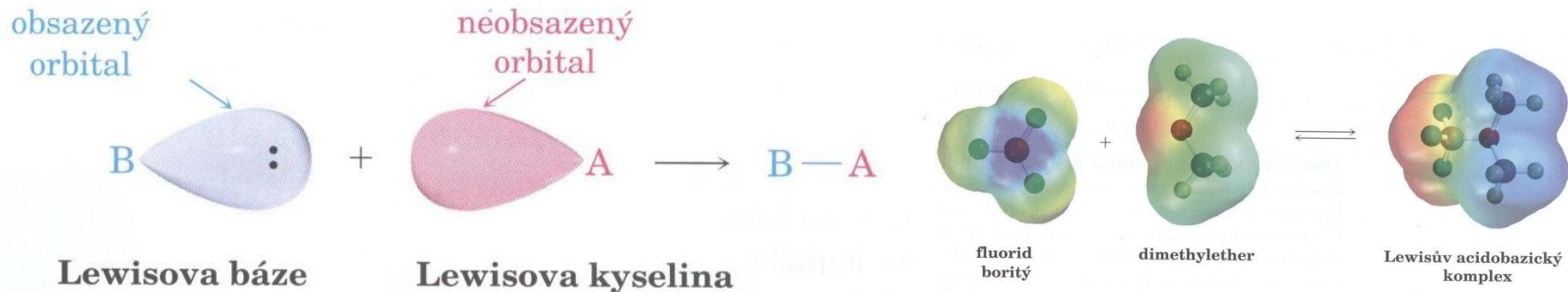
Konstanta kyselosti  $K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

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

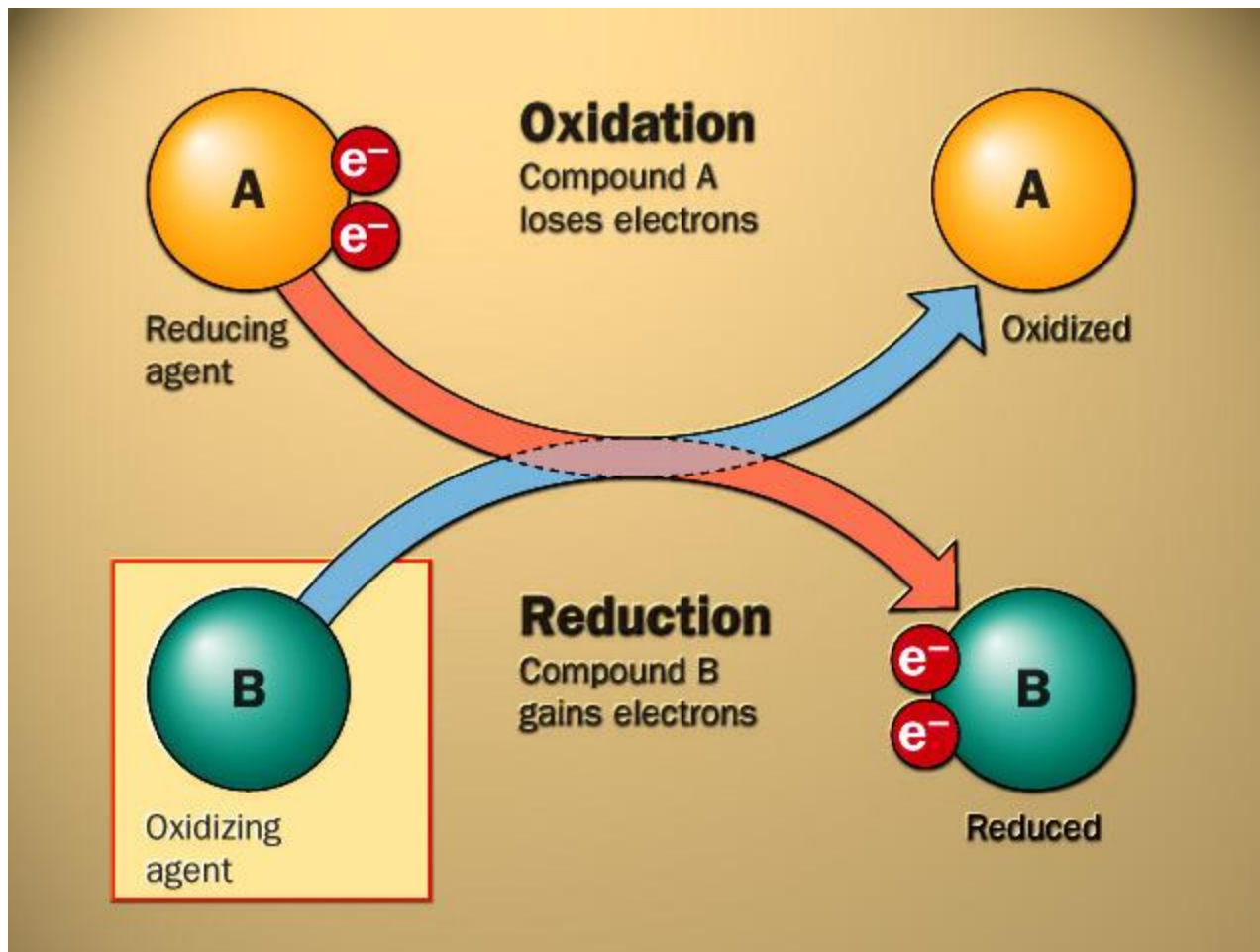
**TABULKA 2.3** Relativní síla některých běžných kyselin a jejich konjugovaných bází

	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 
	$\text{H}_2\text{O}$	voda	15,74	$\text{HO}^-$	hydroxidový ion	
	$\text{HCN}$	kyanovodíková kyselina	9,31	$\text{CN}^-$	kyanidový ion	
	$\text{CH}_3\text{COOH}$	octová kyselina	4,76	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	acetátový ion	
	$\text{HF}$	kyselina fluorovodíková	3,45	$\text{F}^-$	fluoridový ionn	
	$\text{HNO}_3$	kyselina dusičná	-1,3	$\text{NO}_3^-$	dusičnanový ion	
silnější kyselina	$\text{HCl}$	kyselina chlorovodíková	-7,0	$\text{Cl}^-$	chloridový ion	slabší báze

# Kyseliny a báze - Lewisovy



# Redoxní reakce – oxidace a redukce



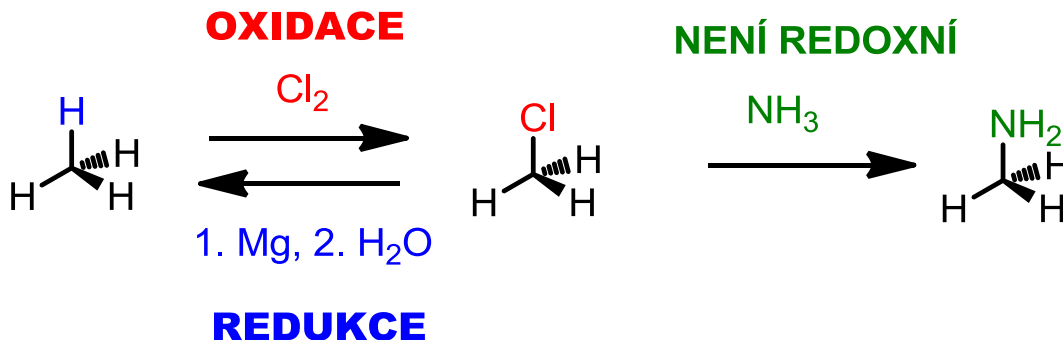
# Redoxní reakce – oxidace a redukce

**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**

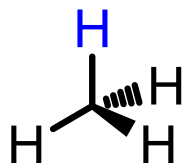
- zánikem vazeb C-O, C-N, C-X nebo C=C
- tvorbou vazeb C-H nebo C-kov



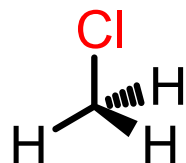
# Redoxní reakce – oxidační stupeň

## Deriváty methanu

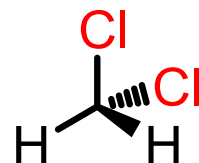
-IV



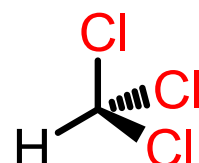
-II



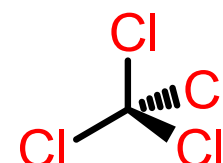
0



+II



+IV



MgBr



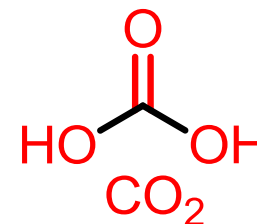
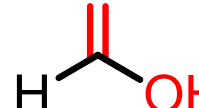
OH



O



O



Li



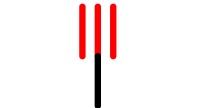
NH<sub>2</sub>



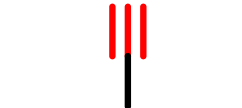
NH



N

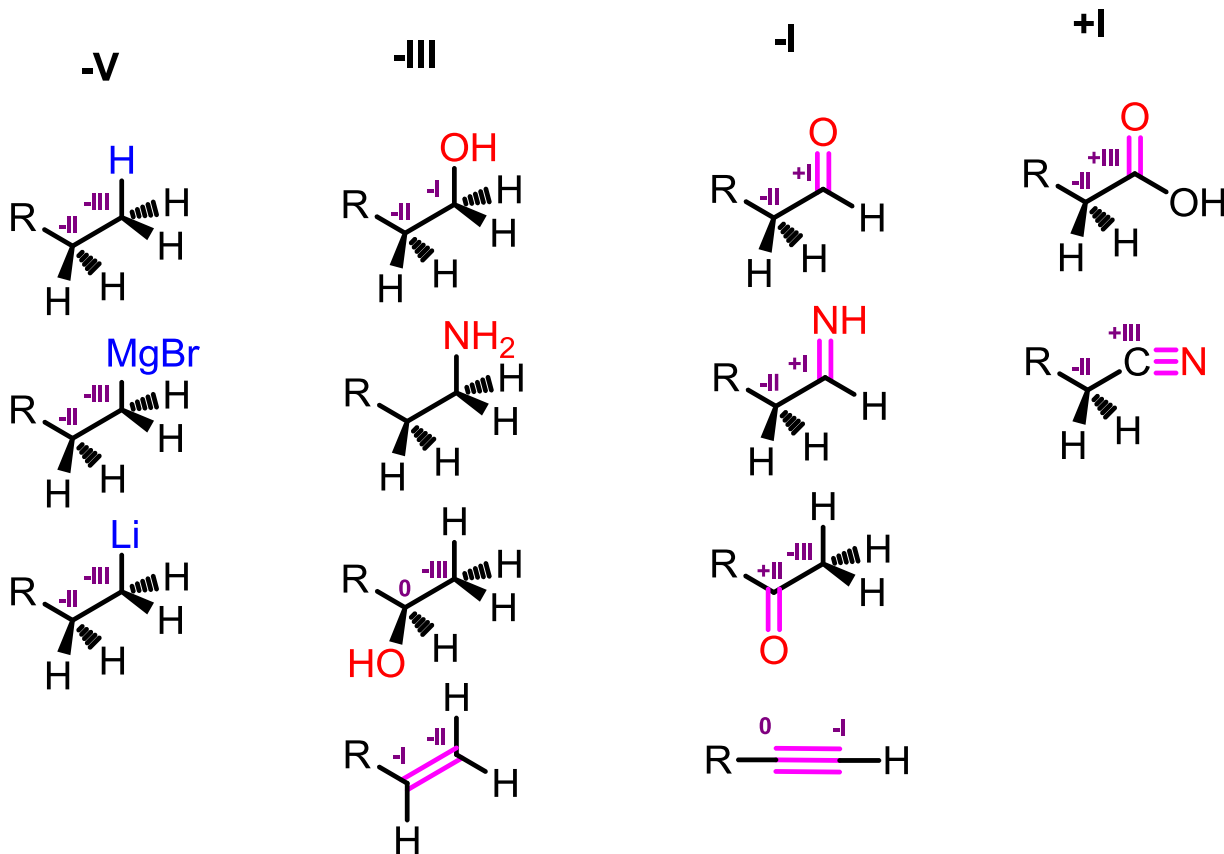


N



# Redoxní reakce – oxidace a redukce

Deriváty vyšších uhlovodíků (R = alkyl)



## Redukční činidla

Vodík	$H_2$
Mravenčí kyselina	$HCOOH$
Alkoholy	$RR'CHOH$
Kovy (+ zdroj protonu)	$Zn, Mg, Al$ (+ $AH, H_2O$ nebo $ROH$ )
Hydridy	$LiAlH_4, NaBH_4, NaBH_3CN, AlH_3$

---

## Oxidační činidla

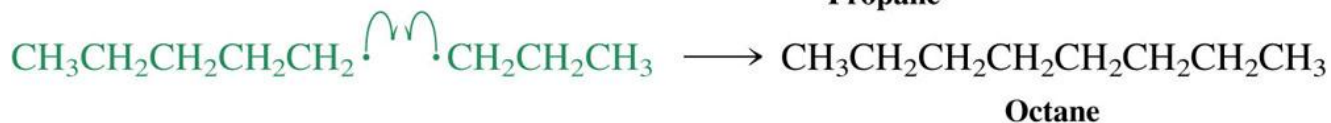
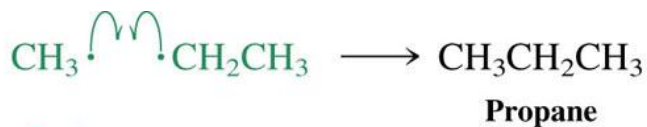
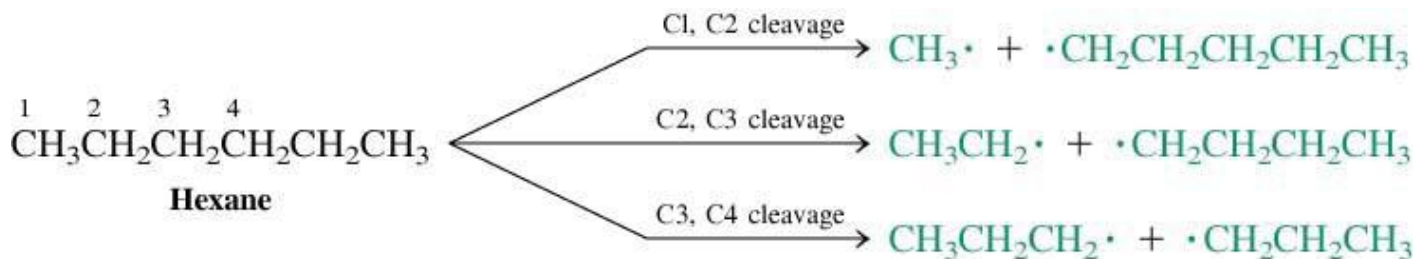
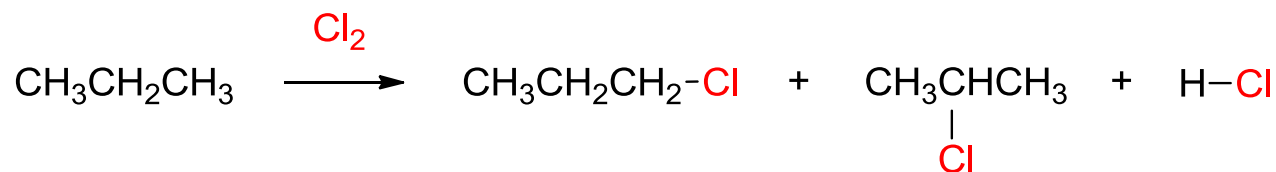
Kyslík	$O_2$
Peroxidy	$H_2O_2, ROOR, m-ClPhCOOOH$
Halogeny	$Br_2, Cl_2$
Oxidu kovů (vyšší ox.stav)	$MnO_2, SeO_2, CrO_3, PCC (Py.HCl.CrO_3)$
Soli „kyselin kovů“	$KMnO_4, Na_2Cr_2O_7$

---



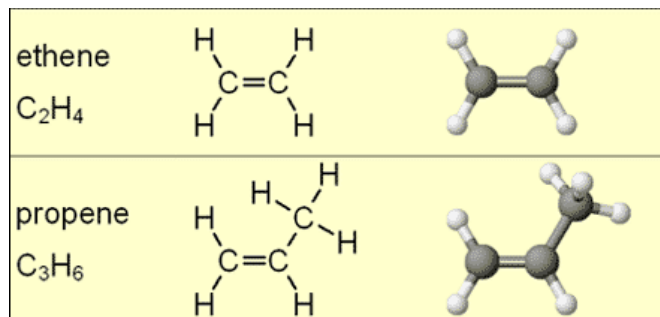
# Alkany a cykloalkany

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

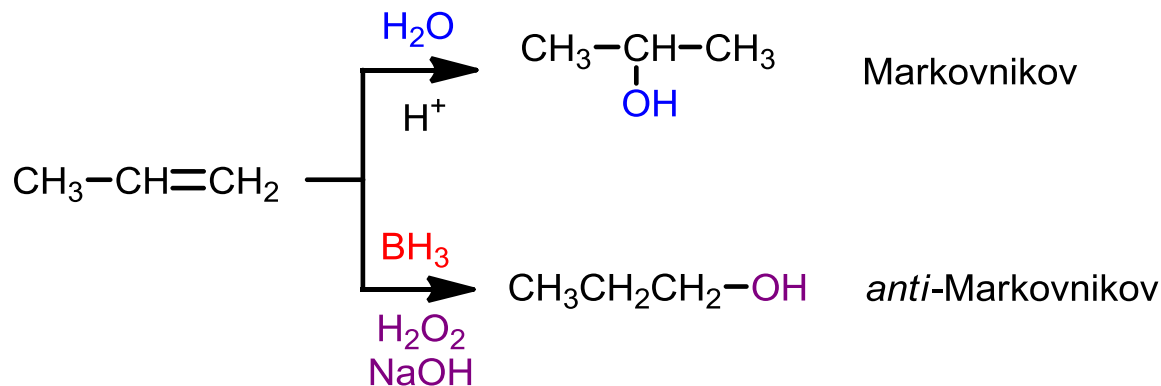
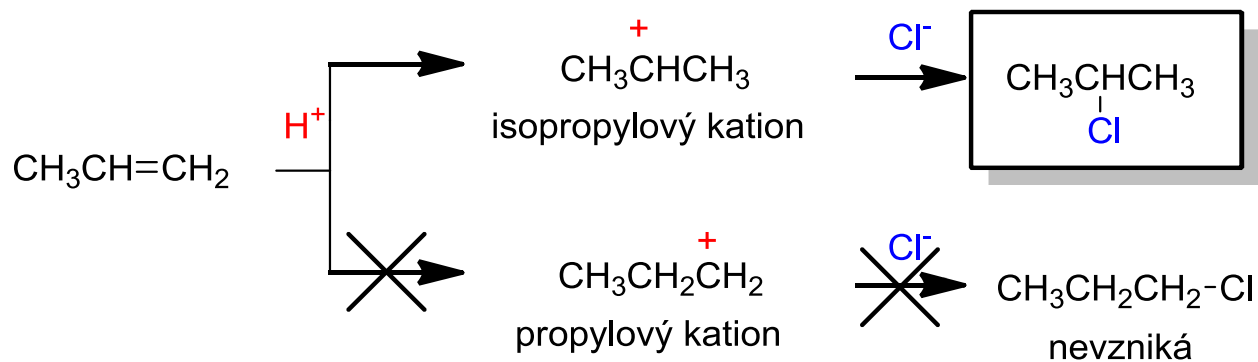




# Alkeny

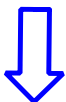


- poměrně reaktivní
- typické reakce jsou elektrofilní adice (Markovnikovo pravidlo)

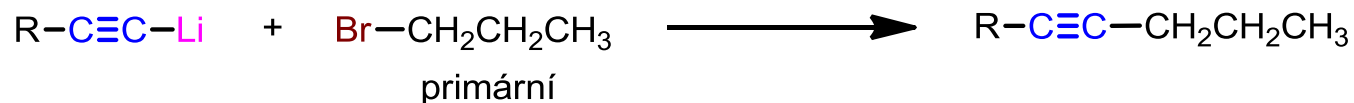
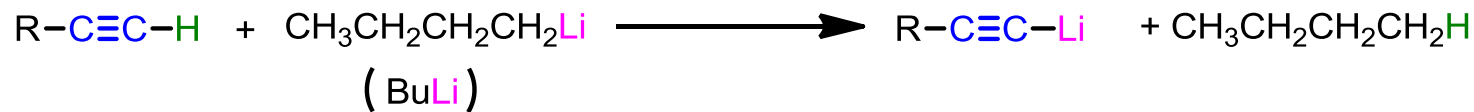
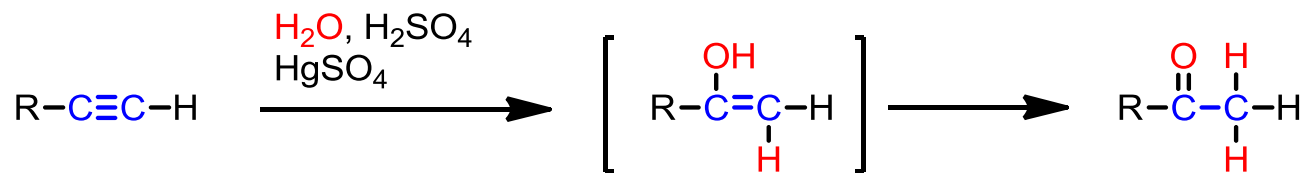
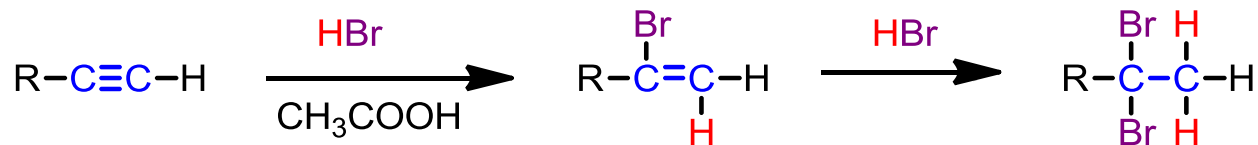
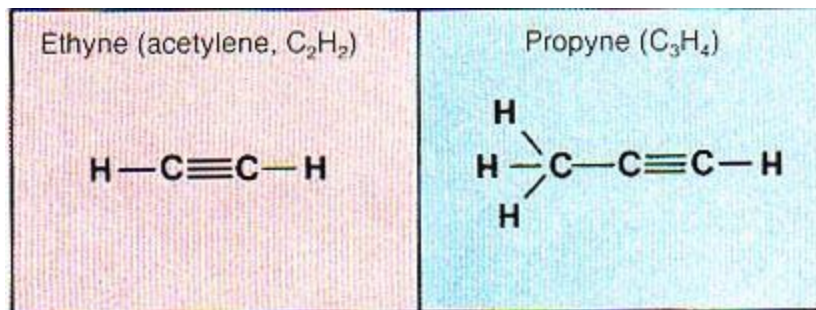


# Alkyny

Reakce trojné vazby  
(adice)

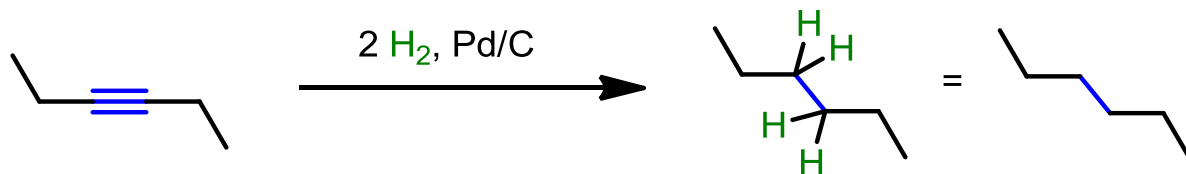


$R-C\equiv C-H$  ← Reakce koncové C-H  
(deprotonace....)

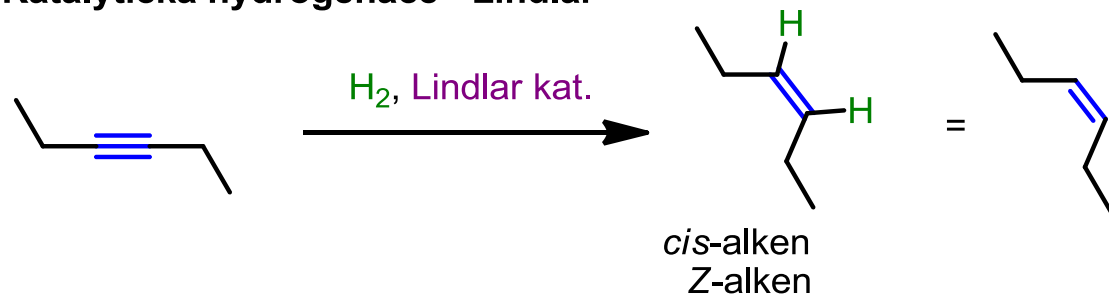


# Redukce alkynů

## Katalytická hydrogenace

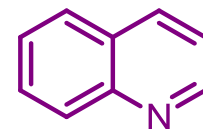


## Katalytická hydrogenace - Lindlar

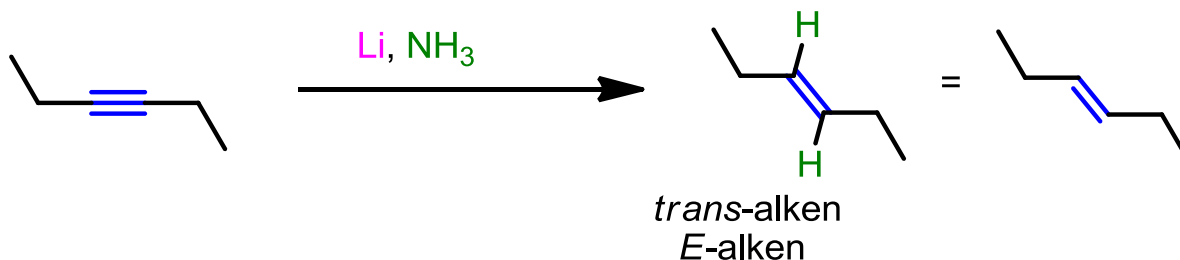


## Lindlarův katalyzátor

5% Pd/CaCO<sub>3</sub>, Pb(OAc)<sub>4</sub>, chinolin



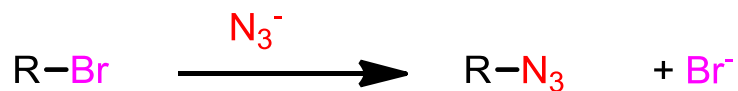
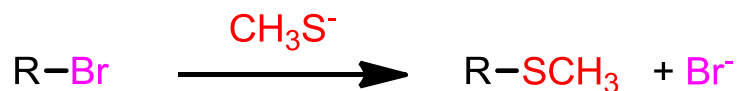
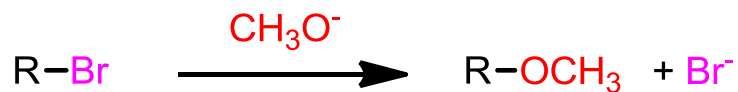
## Redukce alkalickým kovem v kapalném amoniaku (Birchova redukce)



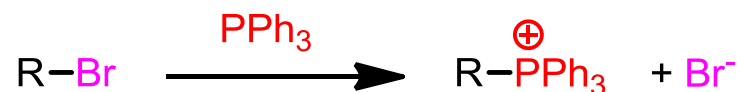
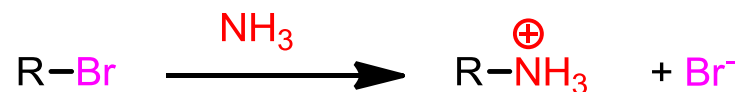
# Halogenderiváty

- velmi reaktivní
- typické reakce jsou nukleofilní substituce a eliminace

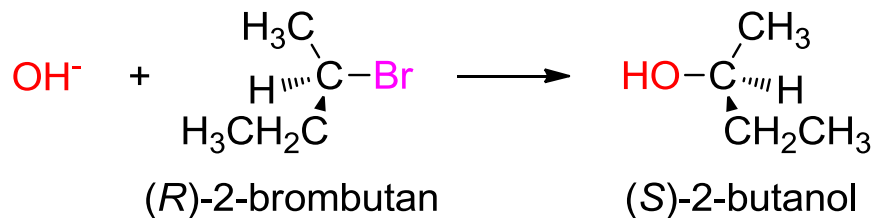
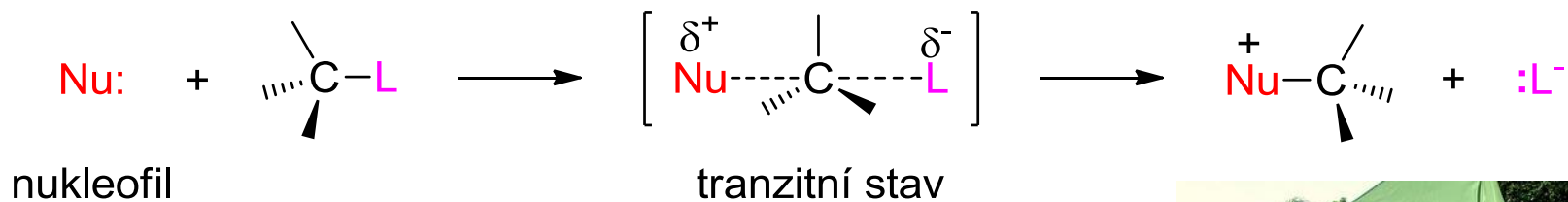
## Aniontový nukleofil



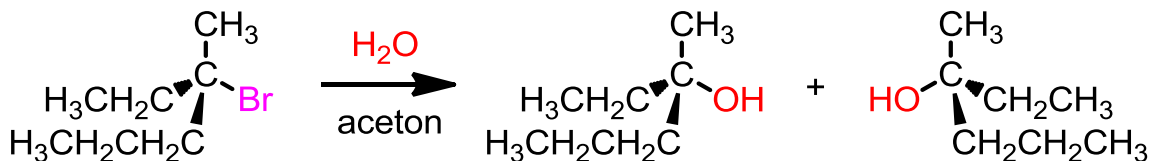
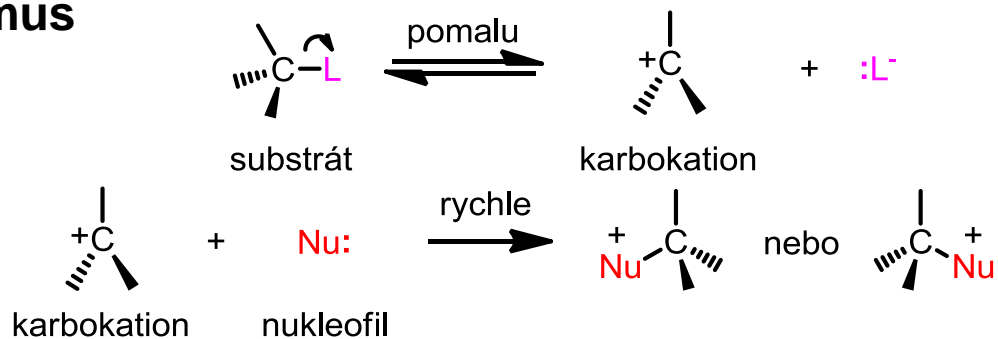
## Neutrální nukleofil



## S<sub>N</sub>2 mechanismus



## S<sub>N</sub>1 mechanismus



# Srovnání S<sub>N</sub>1 a S<sub>N</sub>2 mechanismus

S<sub>N</sub>2 substituce

S<sub>N</sub>1 substituce

## Struktura halogenidu

primární  
sekundární  
terciární

běžná  
občas  
vzácná

vzácná\*  
občas  
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)

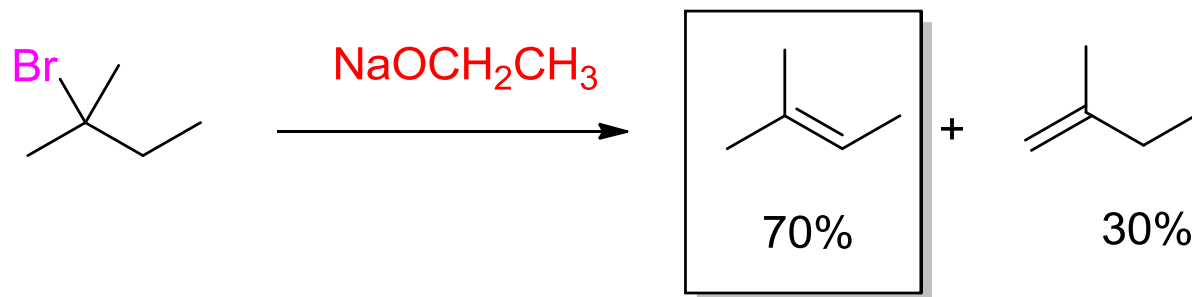
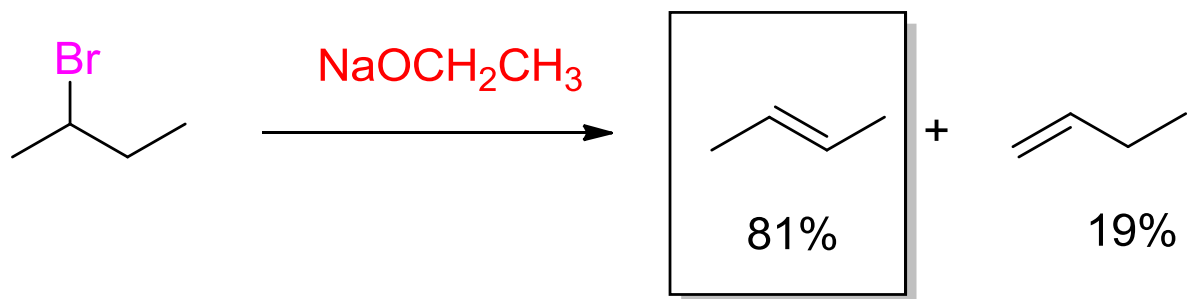
Vzhledem k tomu, že meziprodukty jsou ionty, reakční rychlost závisí na polaritě rozpouštědla (polární protická urychlují)

\* allylové a benzylové substráty tvoří výjimku



## Zajcevovo pravidlo

při eliminaci jako produkt převládá  
**více substituovaný alken**



**primární**      $R-CH_2-X$       $\implies$       $S_N2$

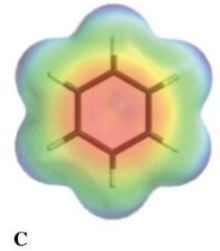
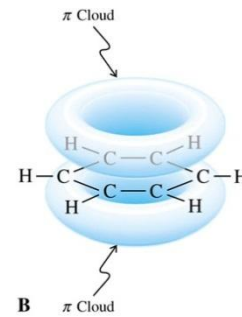
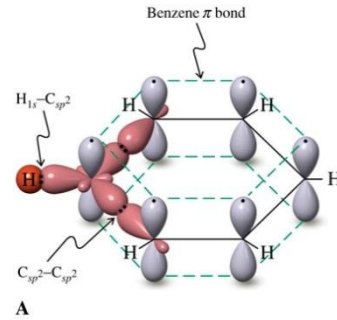
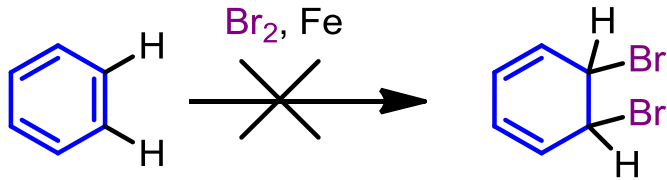
**sekundární**      $\begin{array}{c} R' \\ | \\ R-CH-X \end{array}$       $\implies$       $S_N2$  s nebazickými nukleofily  
E2 se silnými bázemi

**terciární**      $\begin{array}{c} R' \\ | \\ R-C-X \\ | \\ R'' \end{array}$       $\implies$      obvykle E2  
 $S_N1$  nebo E1 s nebazickými nukleofily

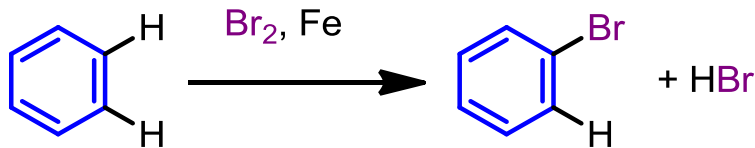


# Areny

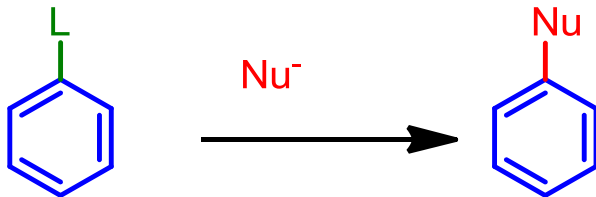
Adiční reakce neprobíhají



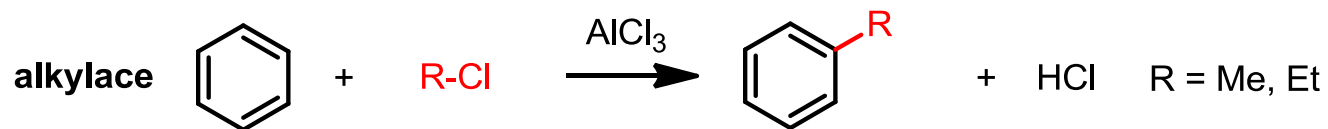
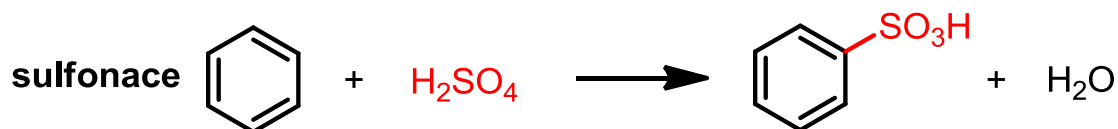
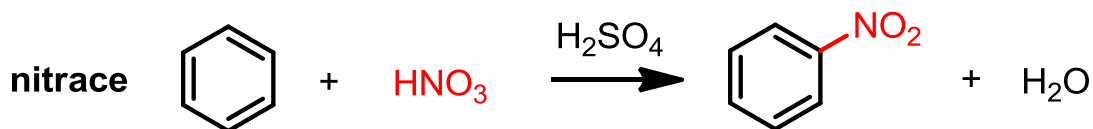
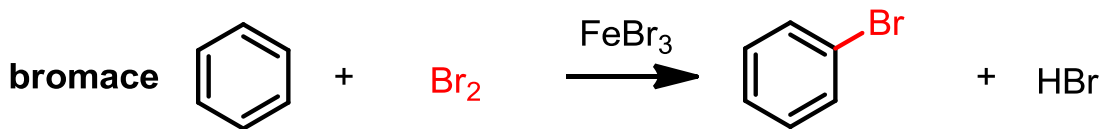
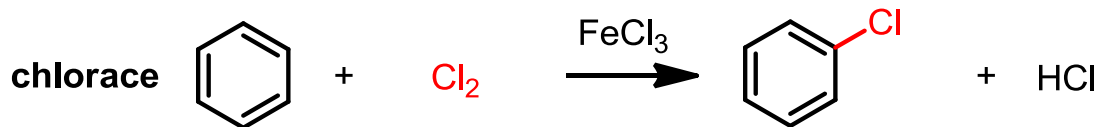
Elektrofilní substituce probíhají snadno



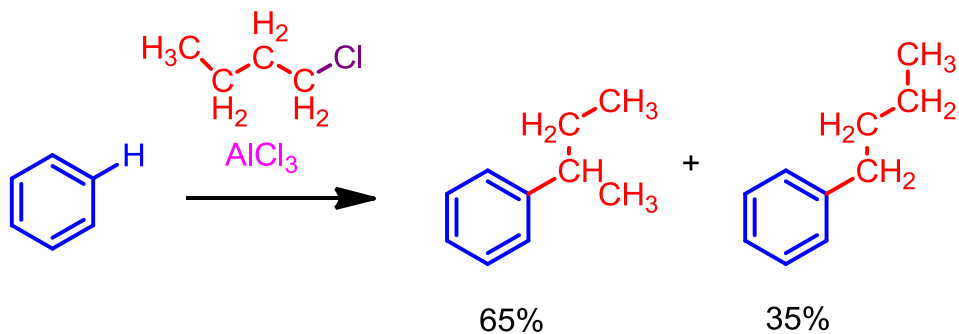
Nukleofilní substituce probíhají obtížně – pouze pro elektronově chudší systémy



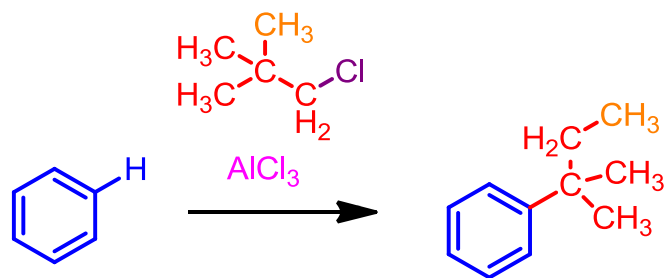
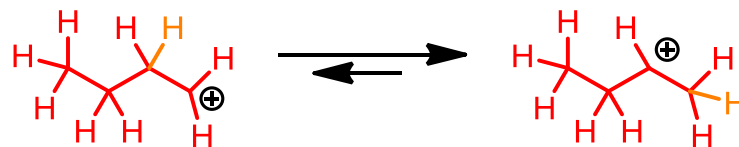
# Elektrofilní aromatická substituce



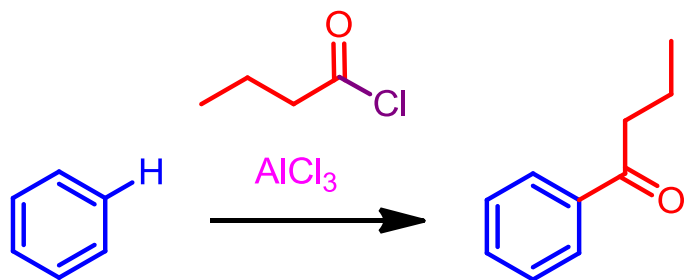
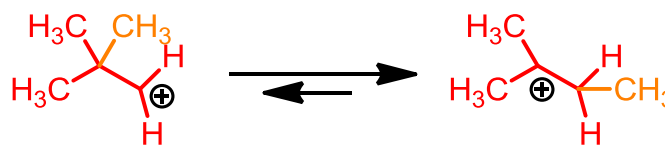
# Elektrofilní alkylace (Friedel-Craftsova alkylace)



Přesmyk přesunem protonu



Přesmyk přesunem alkylu

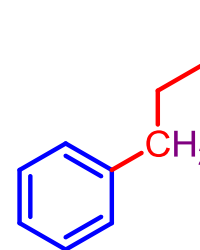


Clemmensenova redukce

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

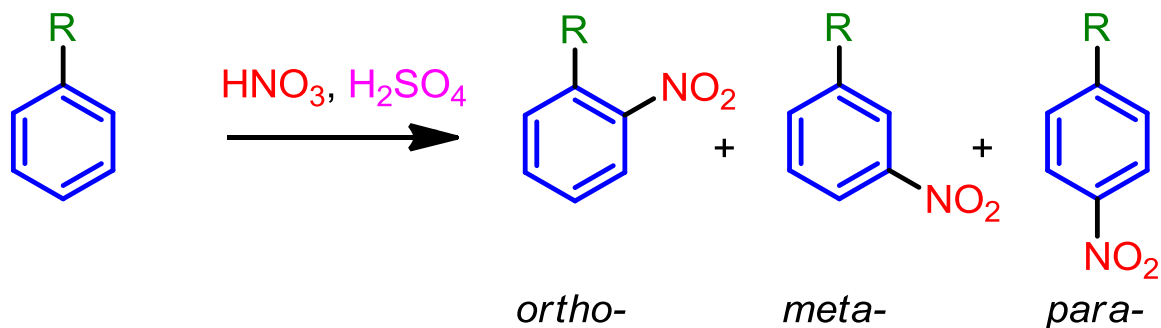
nebo

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



Katalytická hydrogenace

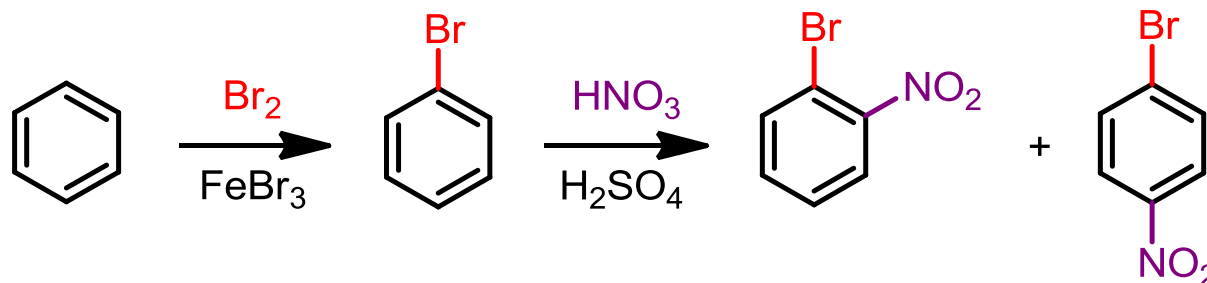
# Porovnání rychlosti a direktivního efektu nitrace derivátů benzenu



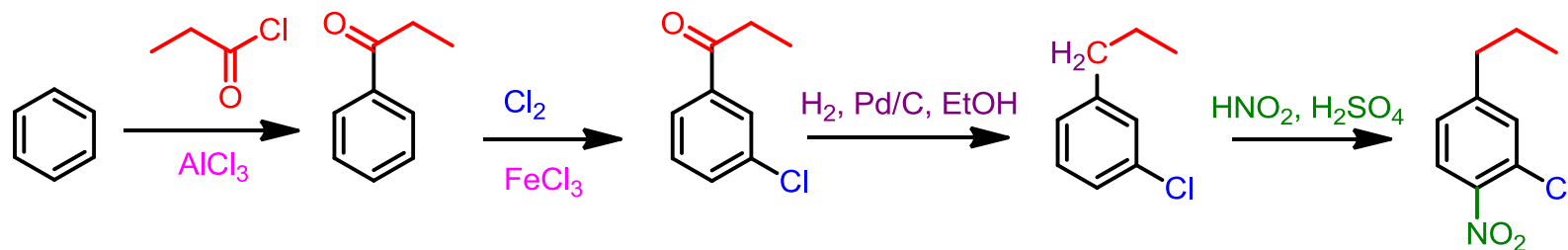
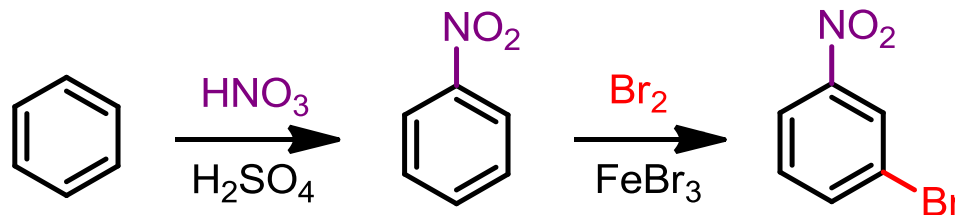
	R		Relativní rychlost	Procenta izomeru		
				Ortho	Meta	Para
Ortho, para directors	{	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	$8.4 \times 10^5$	71	<0.1	29
		OH	1000	40	<2	58
		CH <sub>3</sub>	25	58	4	38
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8	30	<0.6	70
		H	1			
Special: Ortho, para directors	{	I	0.18	41	<0.2	59
		Cl	0.033	31	<0.2	69
Meta directors	{	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.0037	24	72	4
		CF <sub>3</sub>	$2.6 \times 10^{-5}$	6	91	3
		NO <sub>2</sub>	$6 \times 10^{-8}$	5	93	2
		+ N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$1.2 \times 10^{-8}$	0	89	11

# Význam direktivních efektů v syntéze

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

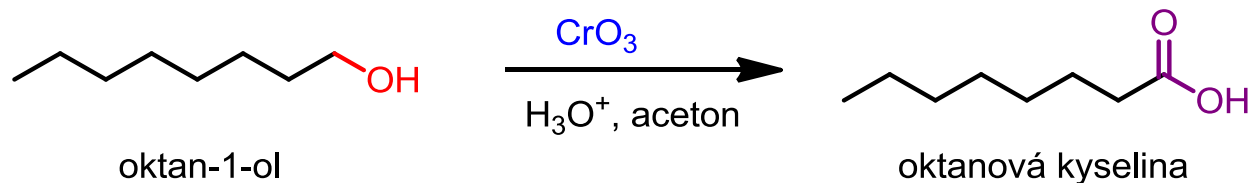
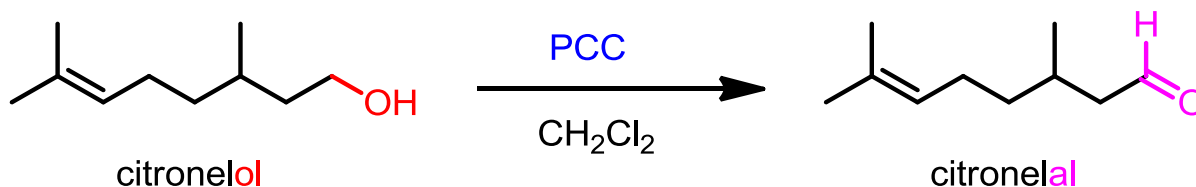
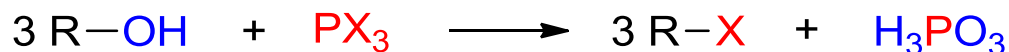
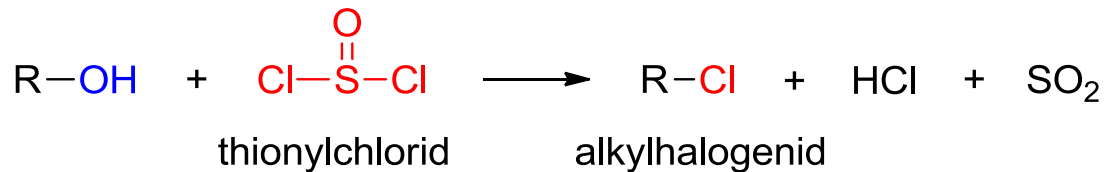
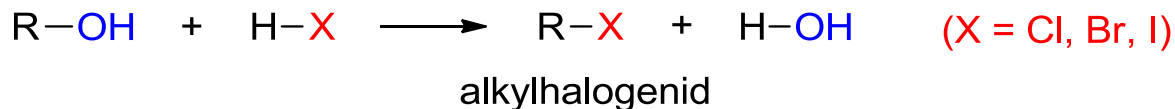


## Příprava 1-brom-3-nitrobenzenu

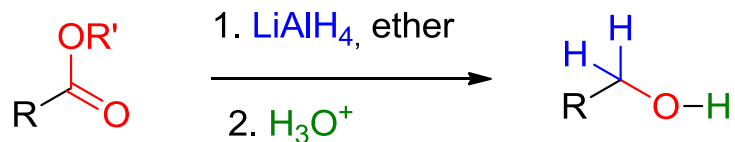
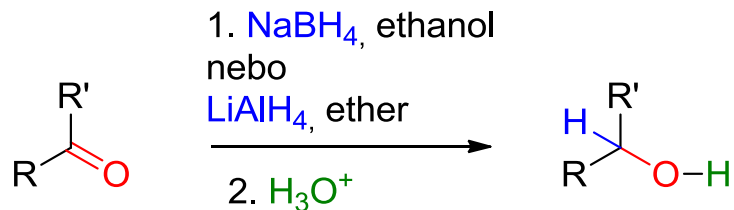
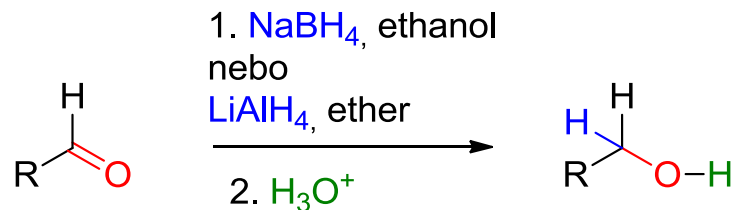


# Alkoholy

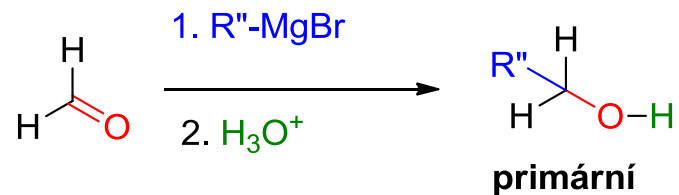
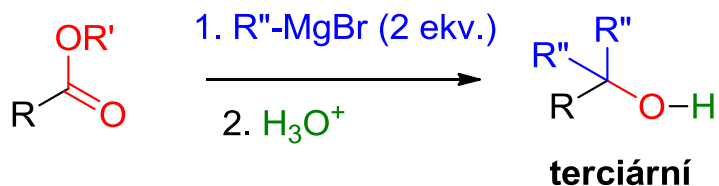
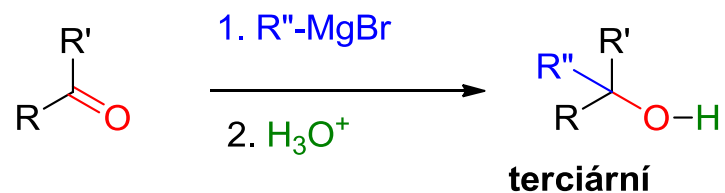
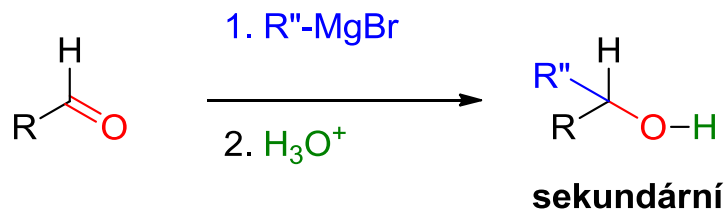
- poměrně reaktivní (nukleofilní substituce, eliminace, **oxidace**)
- mohou být kyselina i báze



## Redukce aldehydu, ketonu nebo esteru

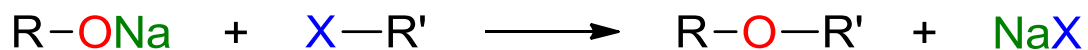
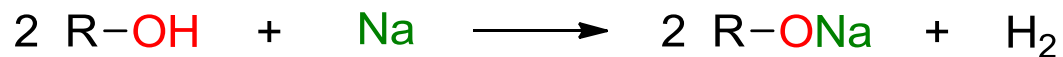


## Adice Grignardova činidla na aldehyd, keton nebo ester

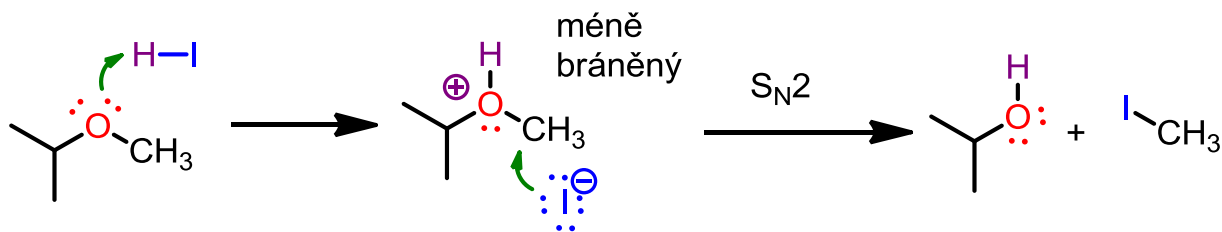


# Ethery

Williamsonova syntéza



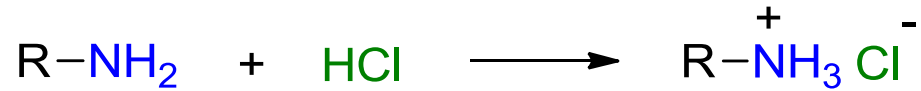
Štěpení etherů



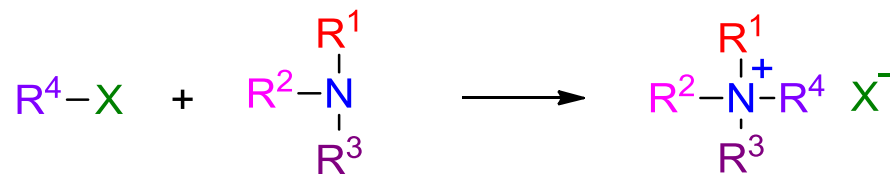
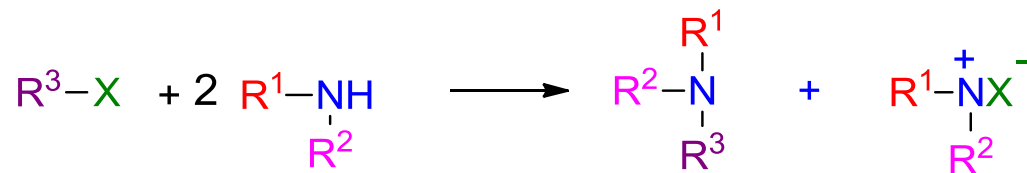
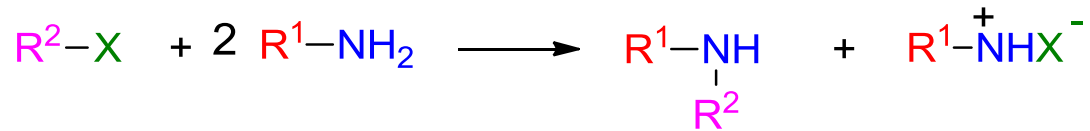


# Aminy

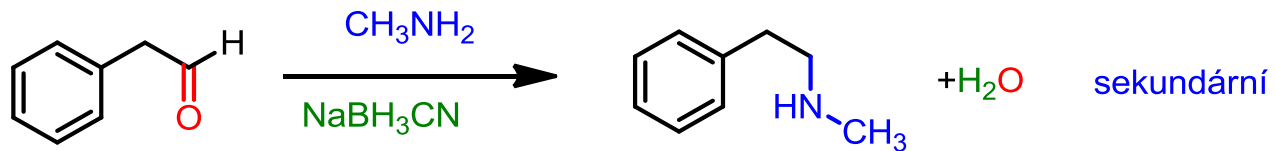
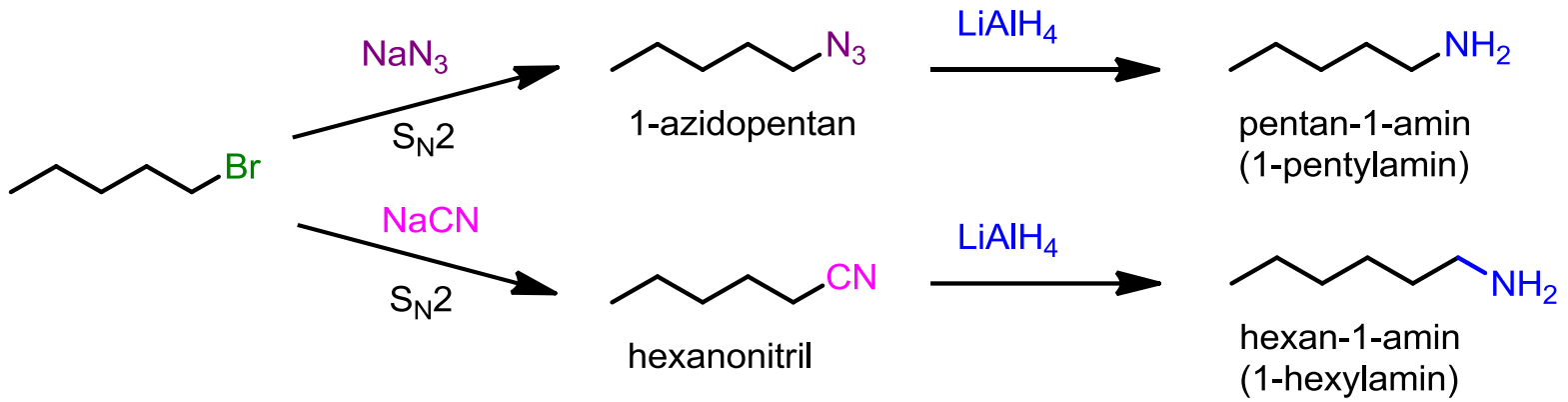
- báze
- nukleofily



## Nukleofilní substituce

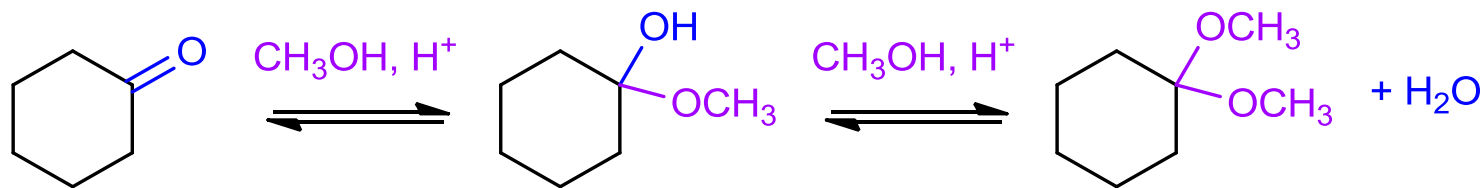
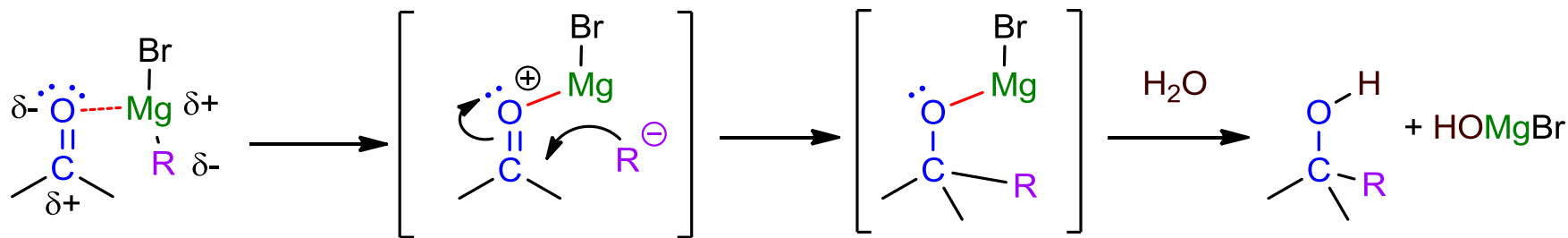
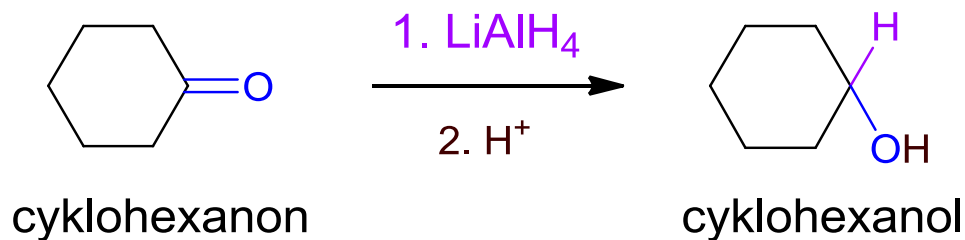


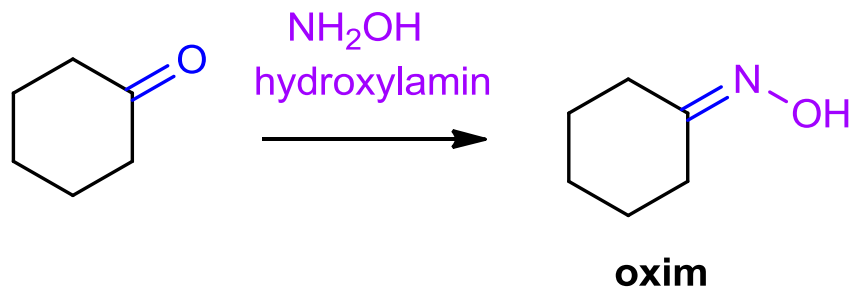
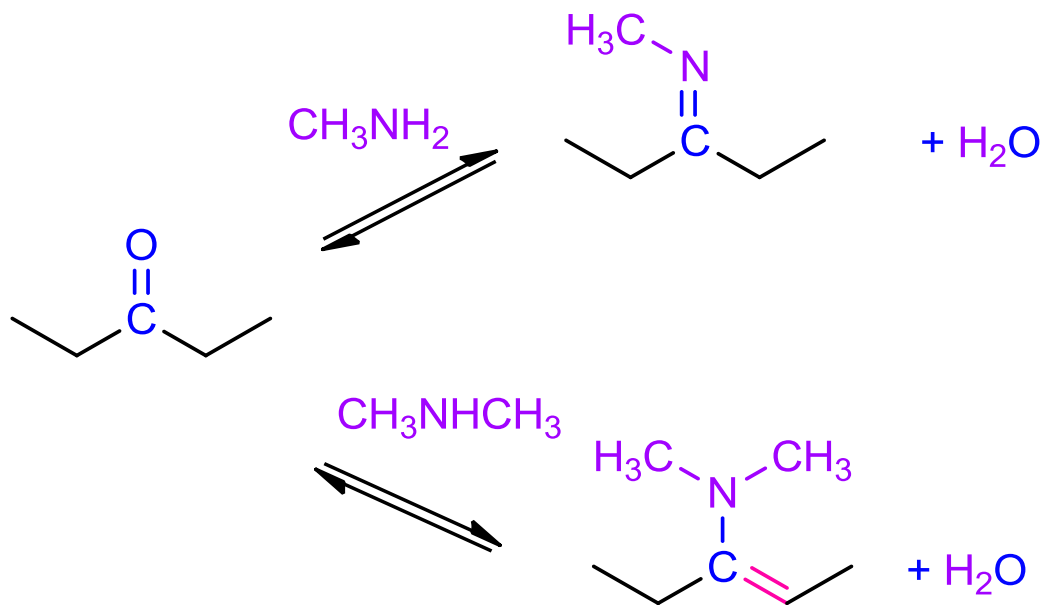
# Aminy



# Aldehydy, ketony

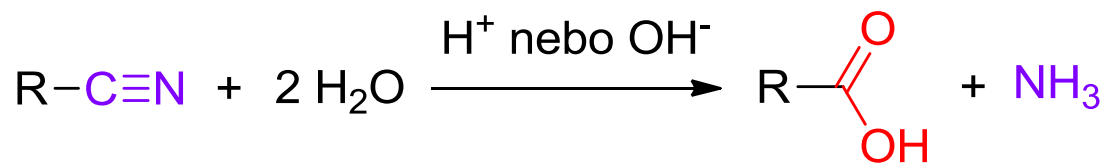
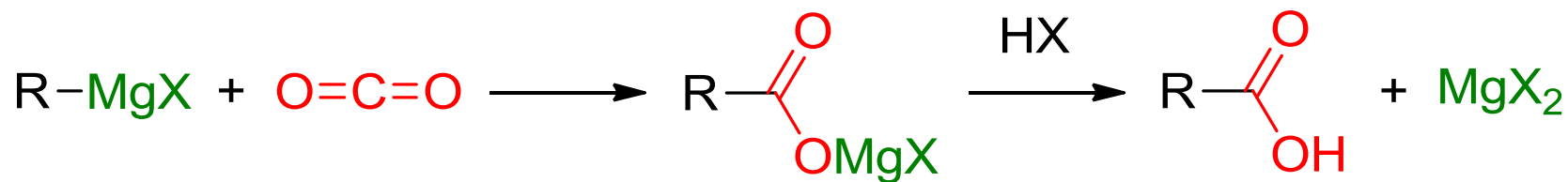
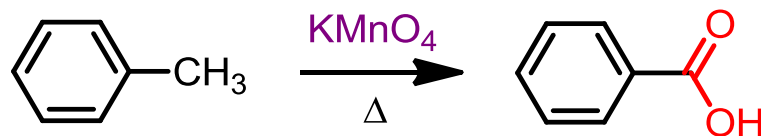
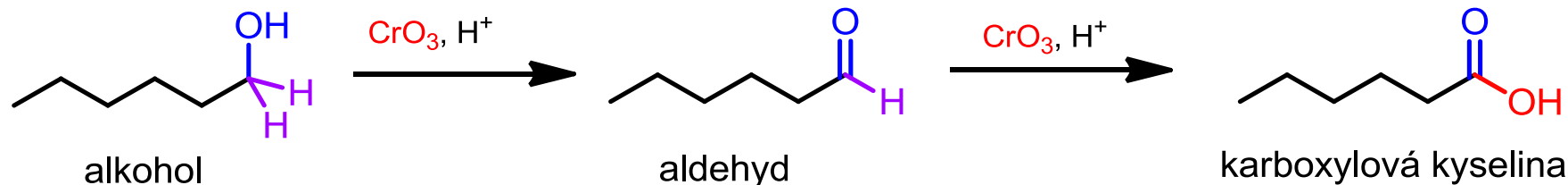
- velmi reaktivní (aldehydy), reaktivní (ketony)
- adice na karbonyl, substituce v  $\alpha$ -poloze, aldolizace





# Karboxylové kyseliny

- kyselé

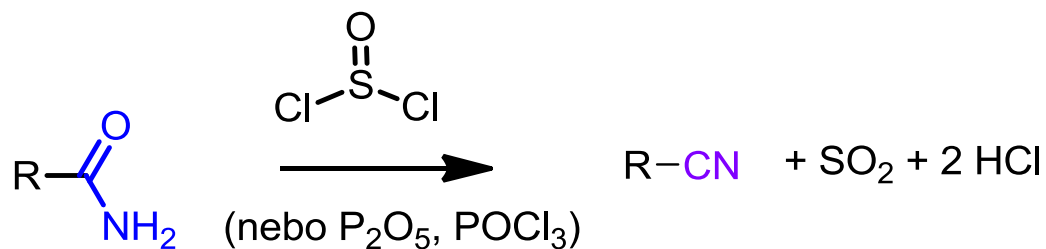


# Příprava nitrilů

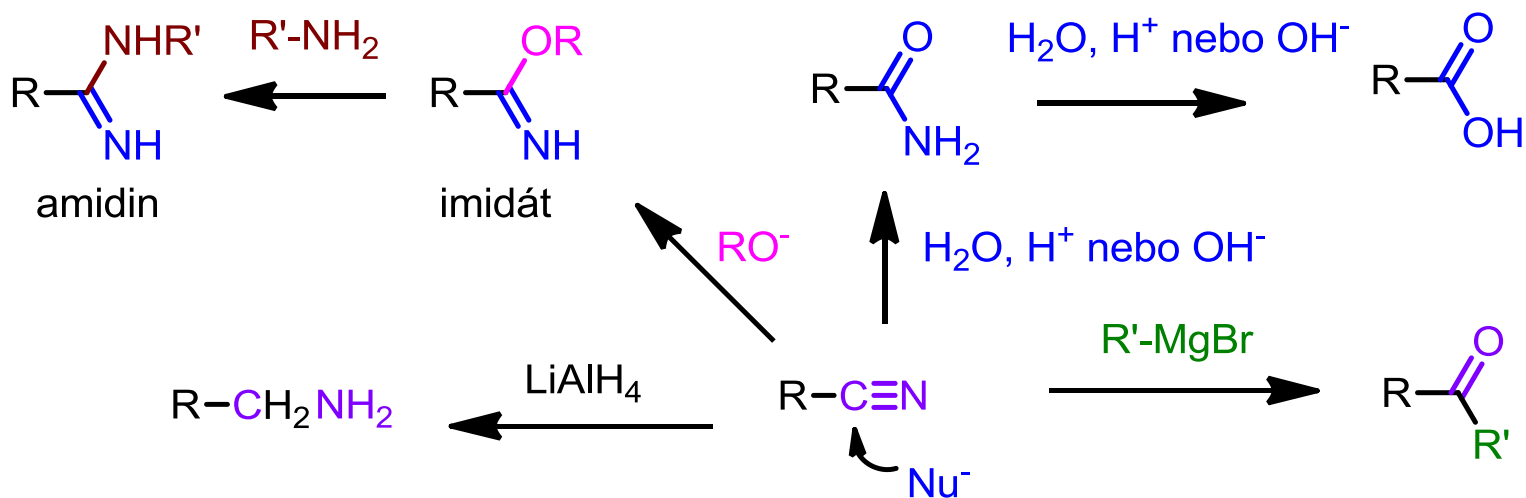
## Reakce halogenalkanů s kyanidy



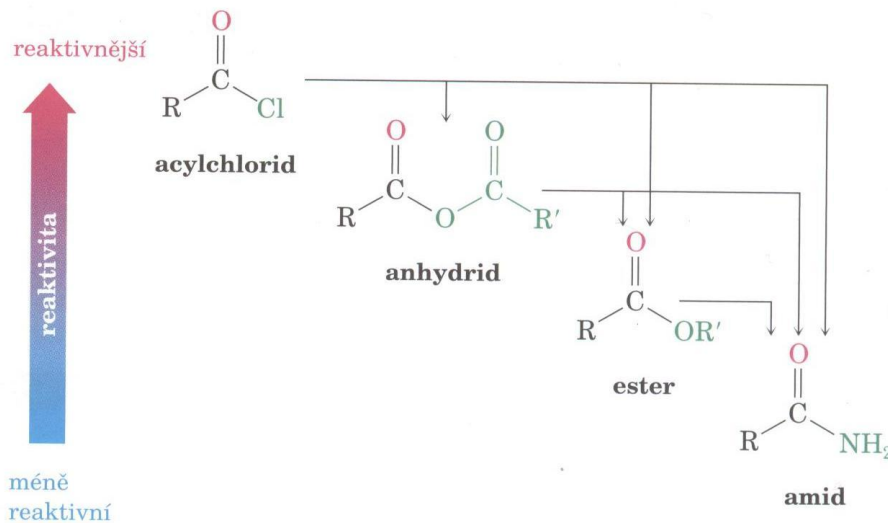
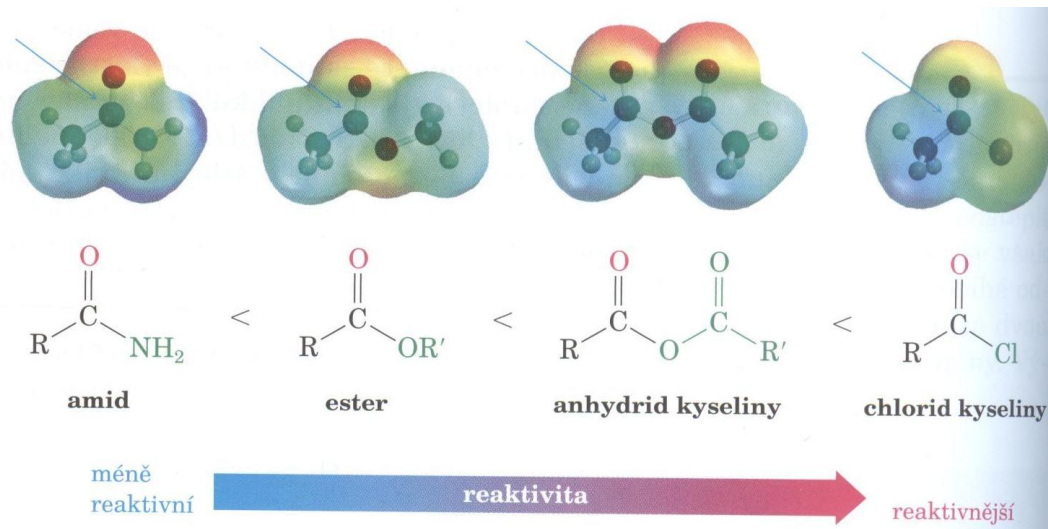
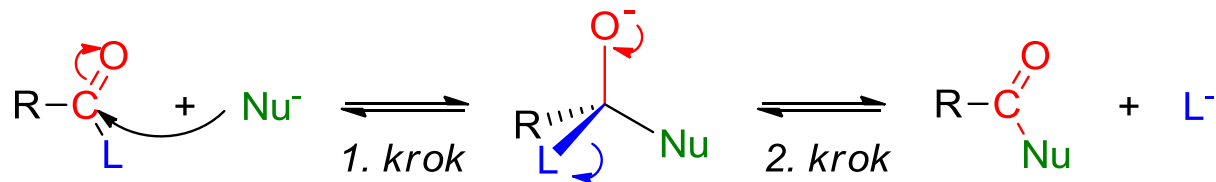
## Dehydratace amidů



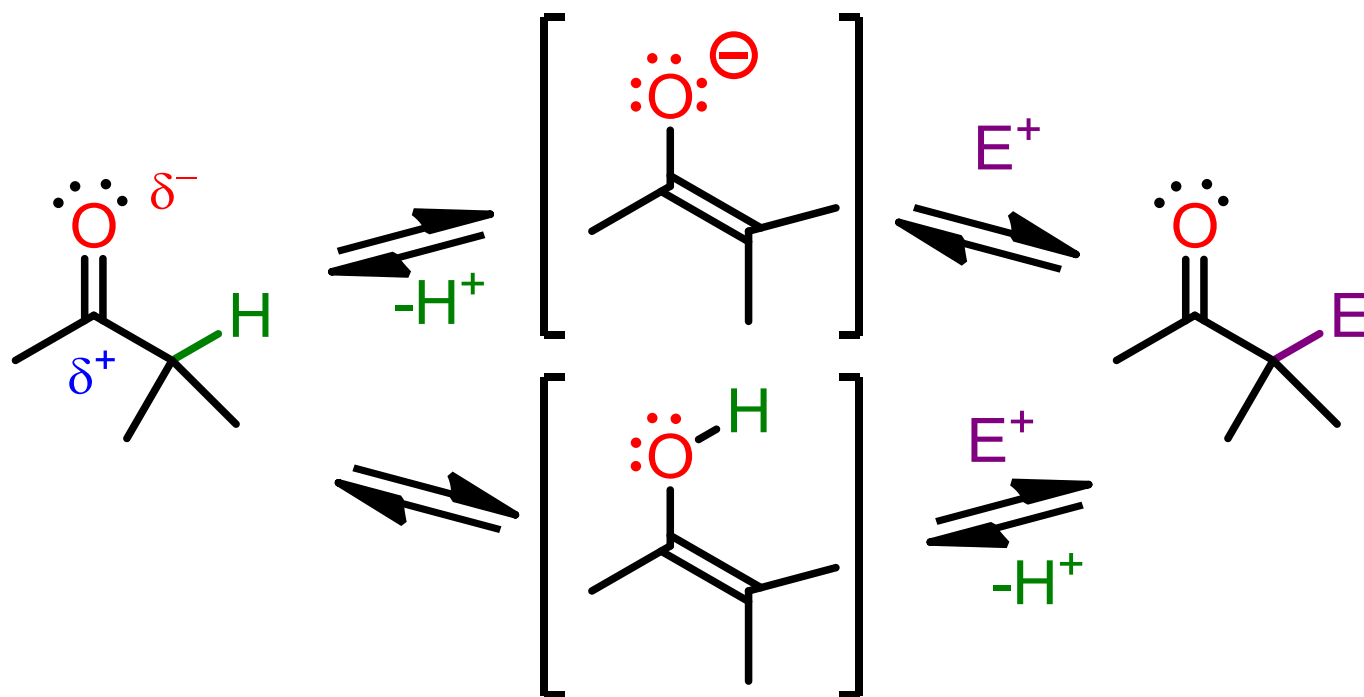
## Reaktivita nitrilů



# Funkční deriváty karboxylových kyselin

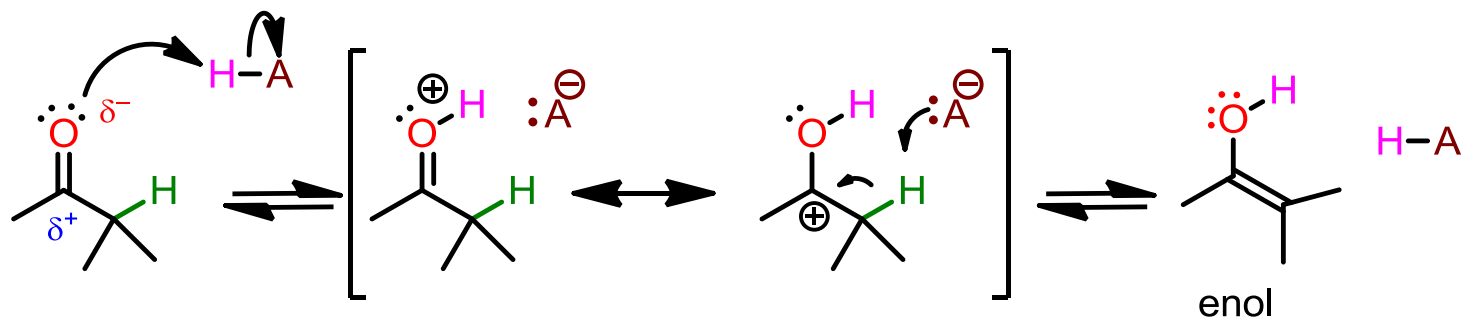


# Reaktivita v $\alpha$ -poloze

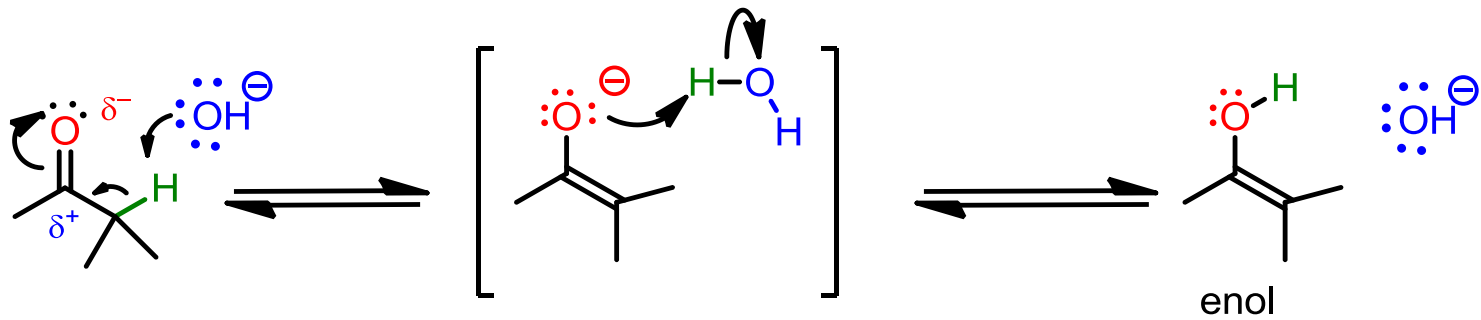




## Kysele katalyzovaná tvorba enolu

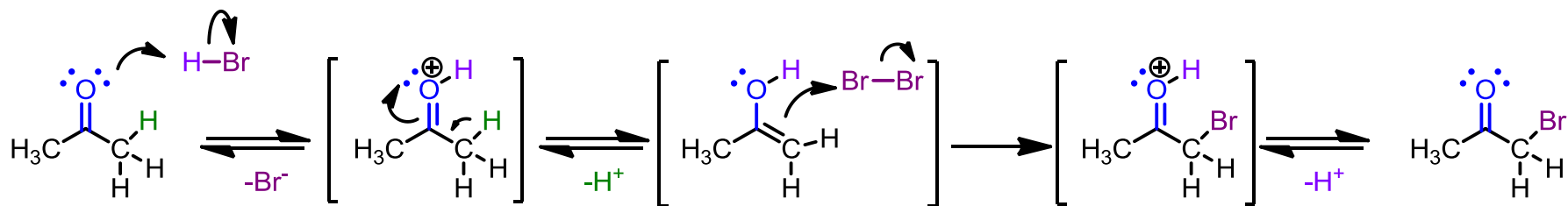
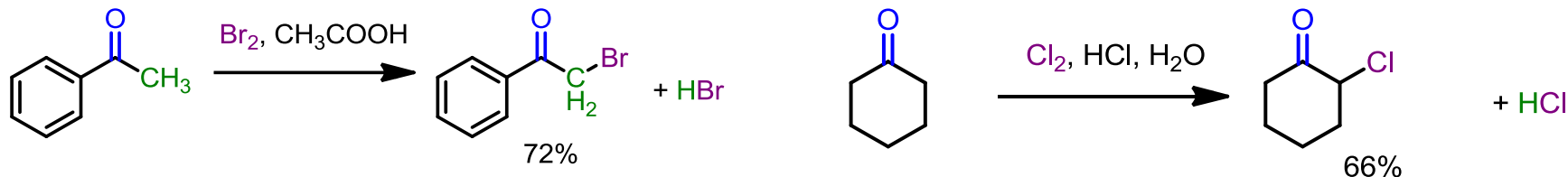


## Bazicky katalyzovaná tvorba enolu

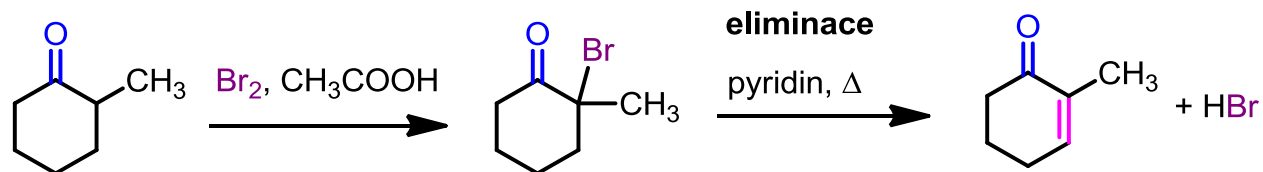


# Kysele katalyzované substituce v $\alpha$ -poloze

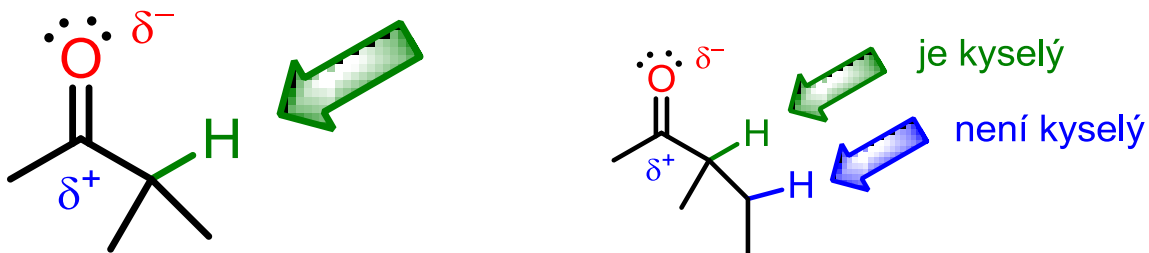
## Kysele katalyzované halogenace aldehydů a ketonů



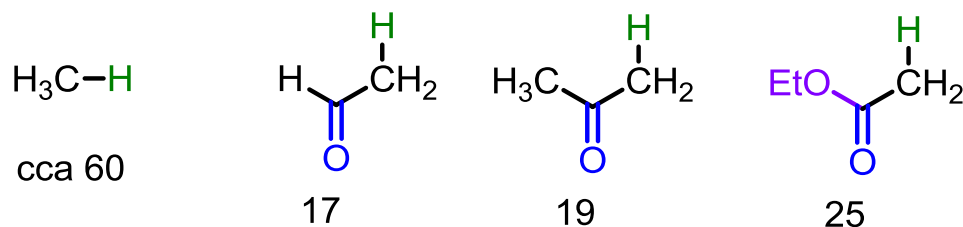
## $\alpha$ -Bromketony jsou prekurzory pro $\alpha,\beta$ -nenasyčené ketony



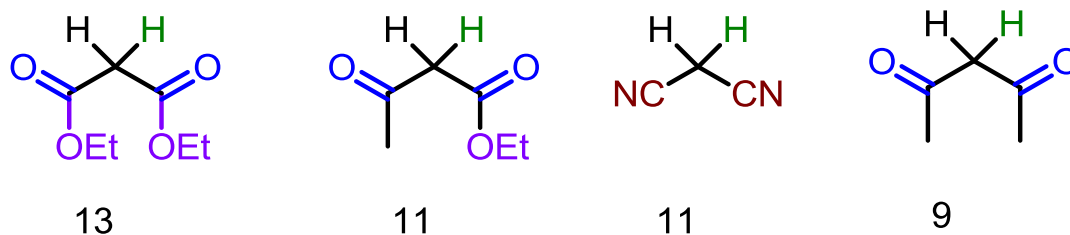
# Vodíky v $\alpha$ -poloze ke karbonylu jsou kyselé



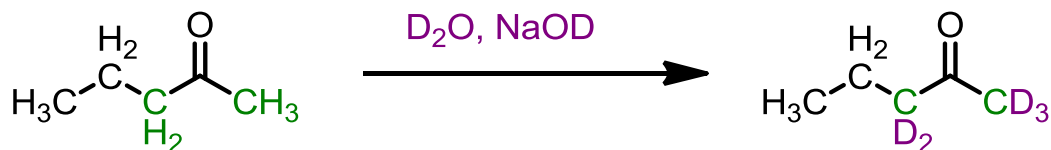
## Hodnoty $pK_a$



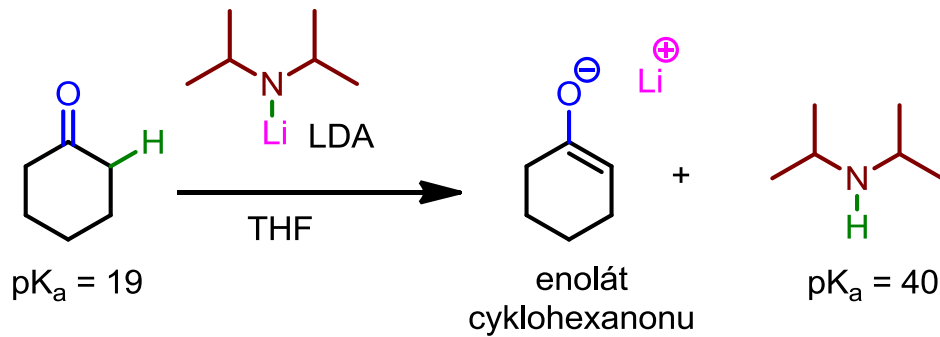
## C-kyseliny



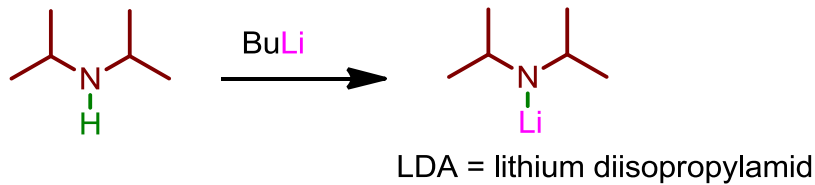
## Výměna kyselých vodíků za deuterium



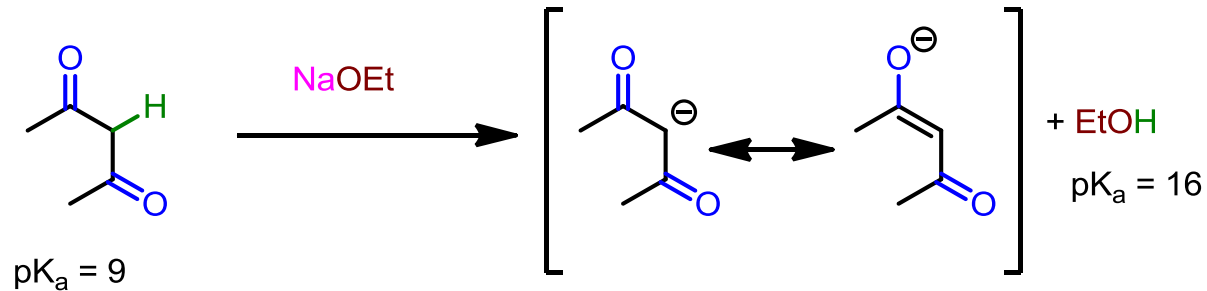
Pro deprotonaci ketonů nebo esterů je nutné použít velmi silné (nenukleofilní) báze



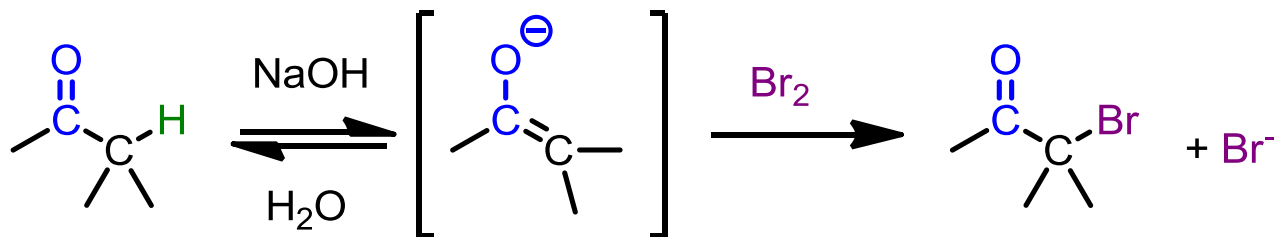
LDA je silná (nenukleofilní) báze obecně vhodná pro deprotonace karbonylových sloučenin



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

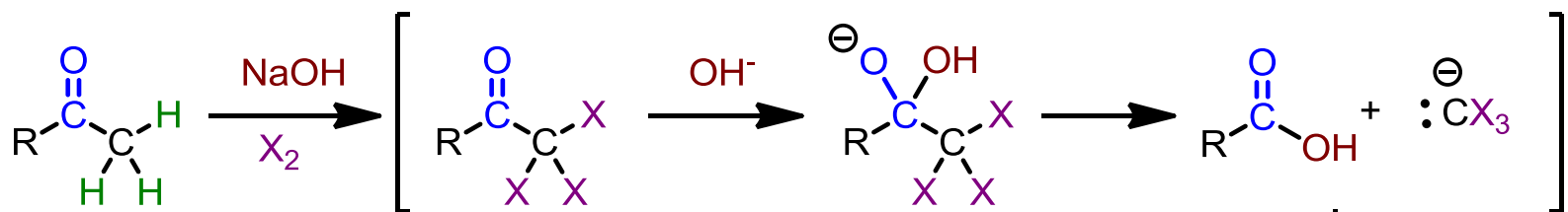


## Halogenace v bazickém prostředí probíhá přes enolát

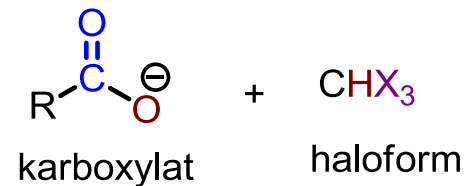
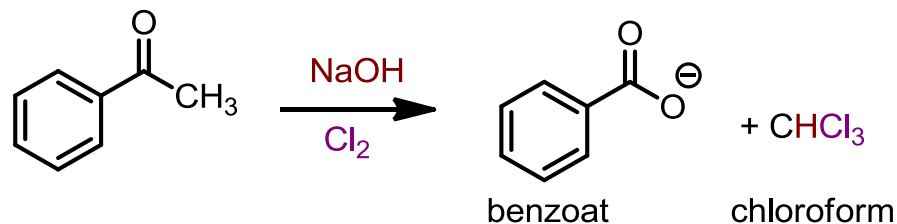


reakci je ovšem obtížné zastavit a probíhá do vyšších stupňů

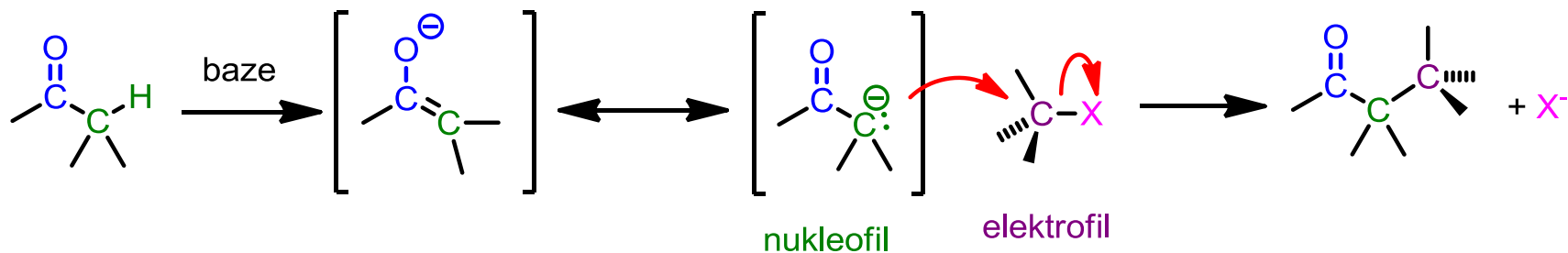
## Haloformová reakce



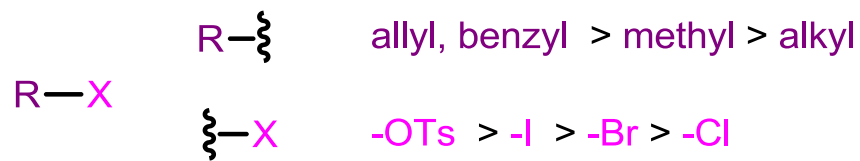
X = Cl, Br nebo I



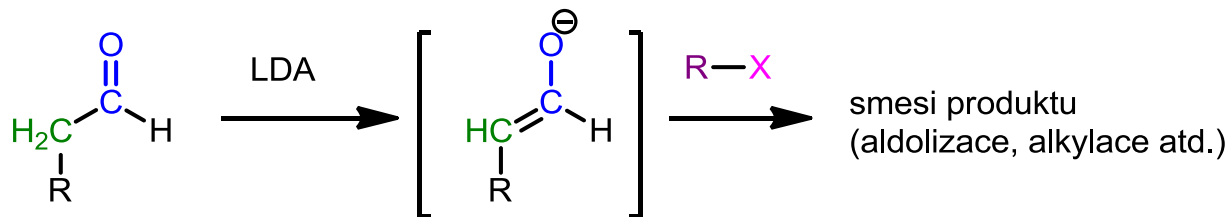
# Alkylace enolátů - C-alkylace



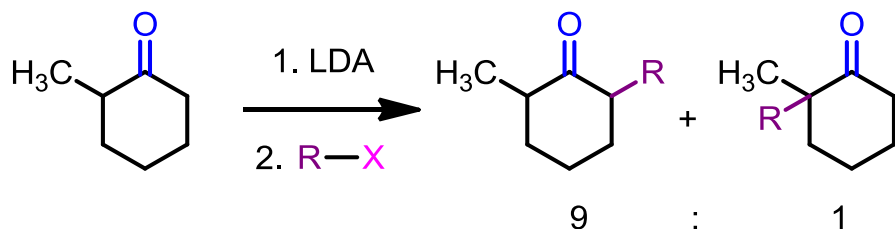
## Alkylační činidla (elektrofily)



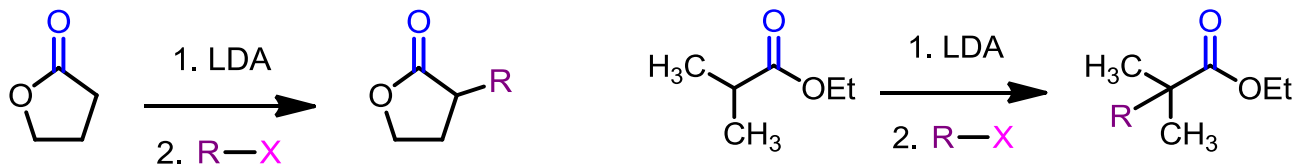
U aldehydů se alkylace enolátů nepoužívají, protože převažují aldolizace enolátů a vznikají směsi produ



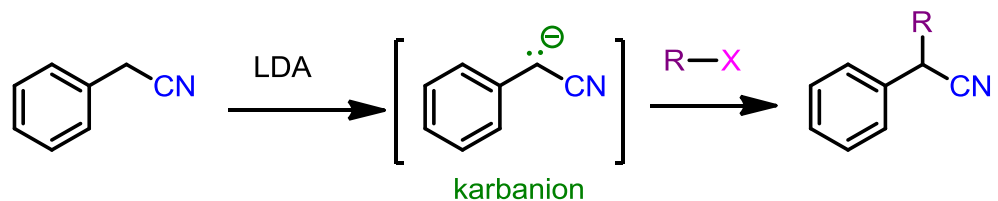
U ketonů alkylace enolátů lze použít, ale často vznikají směsi alkylačních produktů



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

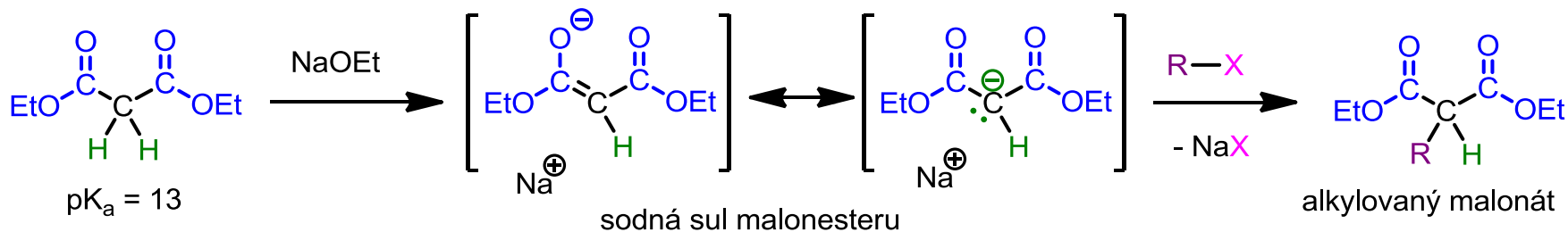


Také z nitrilů lze LDA vygenerovat karbanion, který podléhá alkylnaci

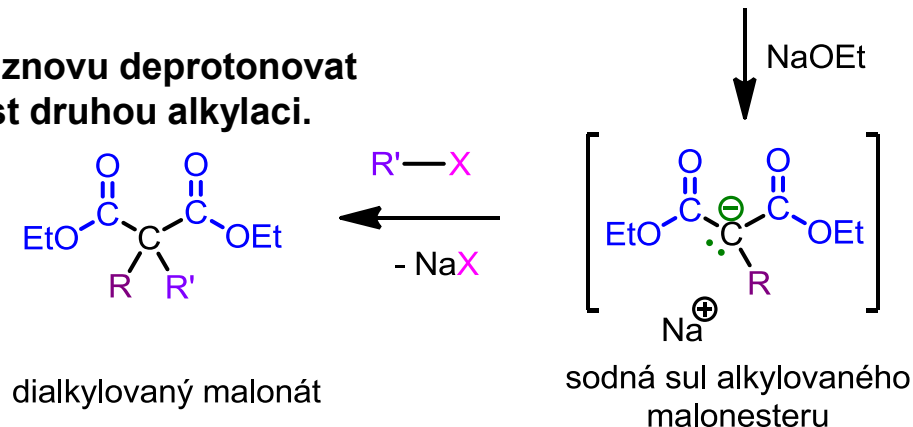


# Alkylace enolátů – solí C-kyselin

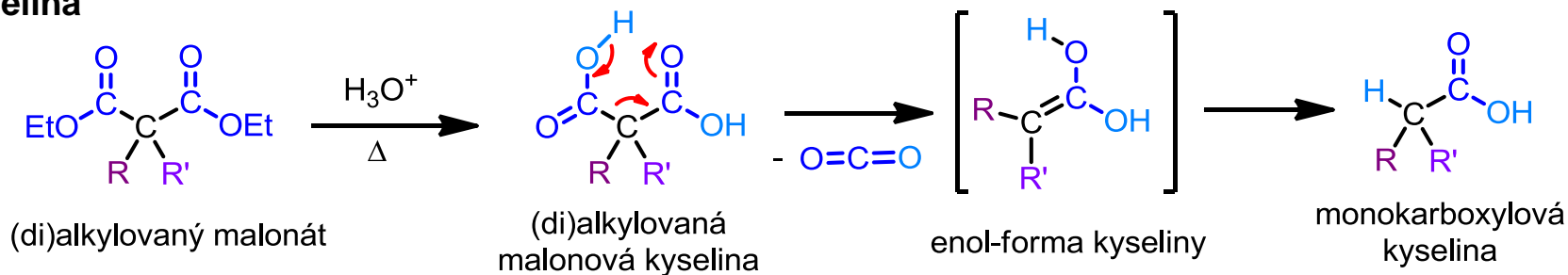
**Diethyl-malonát** je silnější kyselina, takže jej lze deprotonovat slabšími bázemi, např. NaOEt. Alkylace probíhá velmi čistě.



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

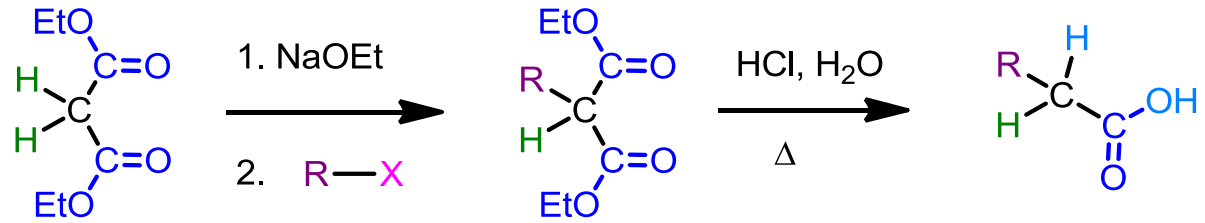


**Při kyselé hydrolýze malonátů** dochází k dekarboxylaci a vzniká substituovaná monokarboxylová kyselina

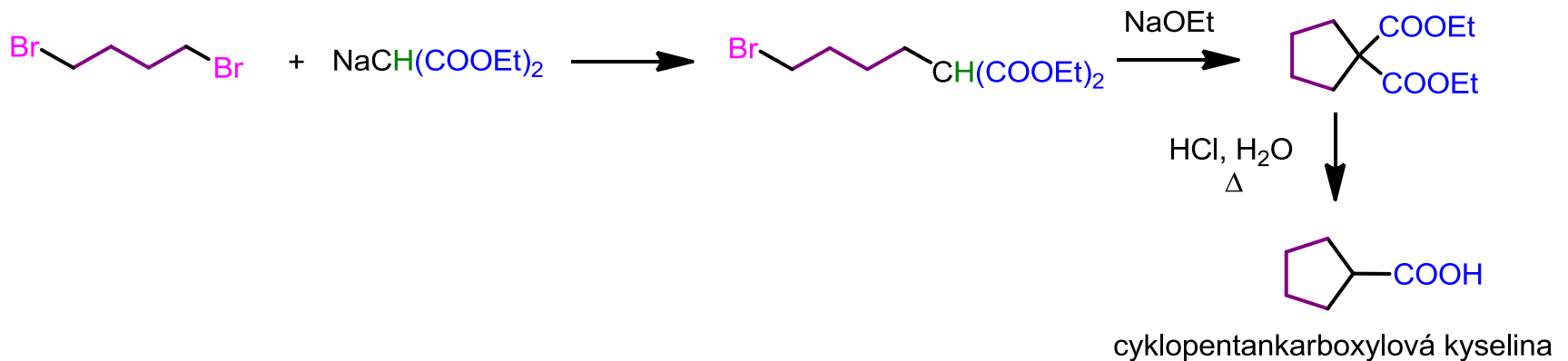
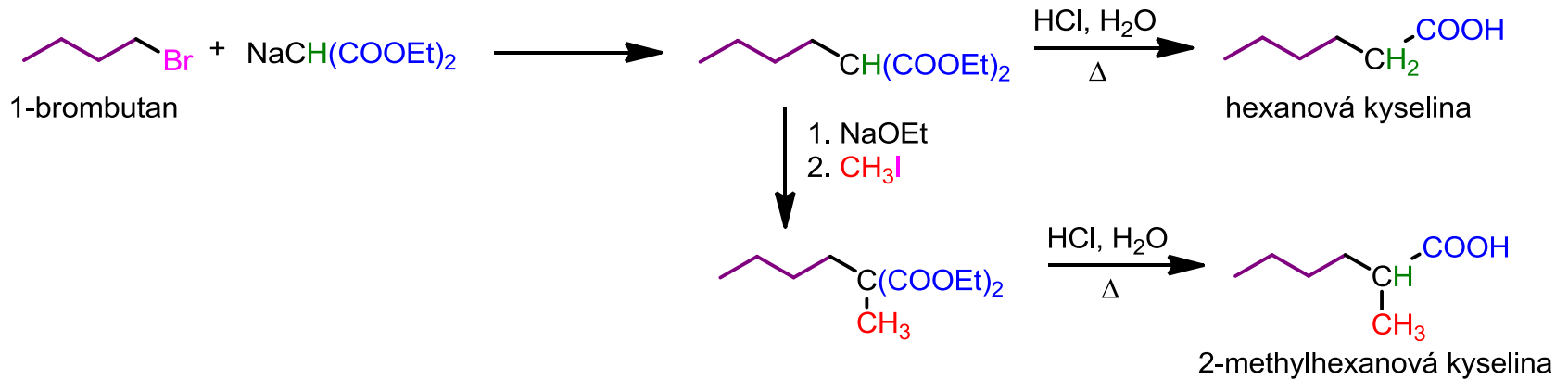




# Malonesterová syntéza

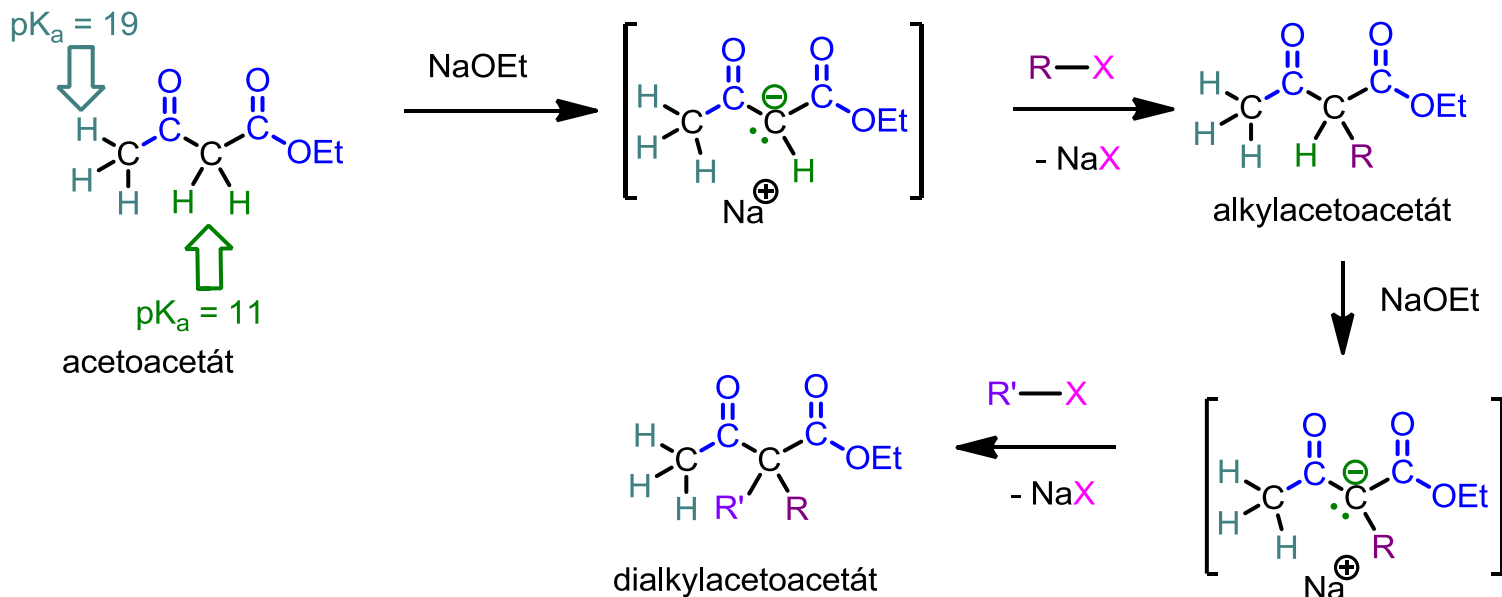


karboxylová kyselina  
delsí o 2 uhlíky

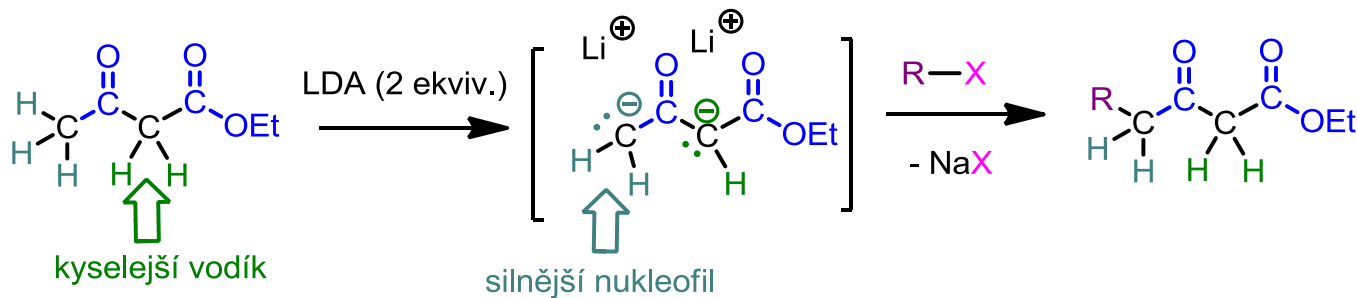


# Alkylace enolátů – solí C-kyselin

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

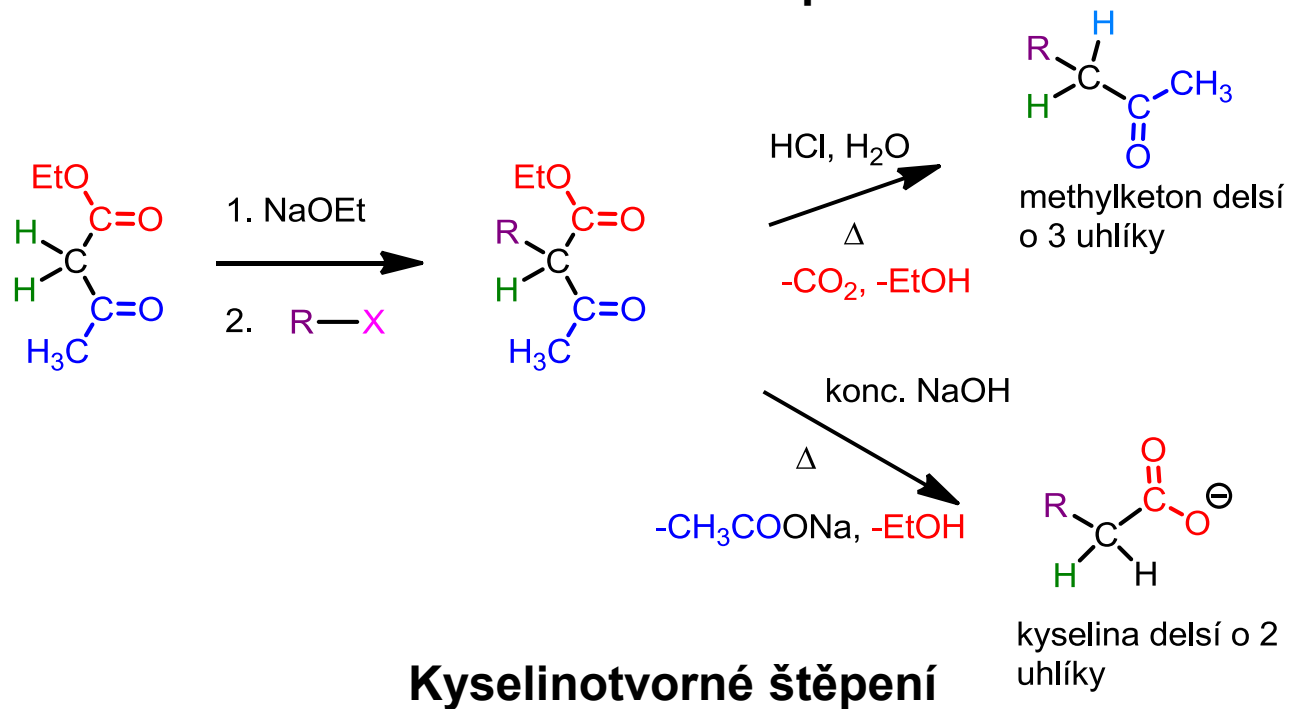


Dvojitá deprotonace acetoacetátu vede k dianiontu, který se alkyluje na uhlíku C-4, který je silnějším nukleofilem.



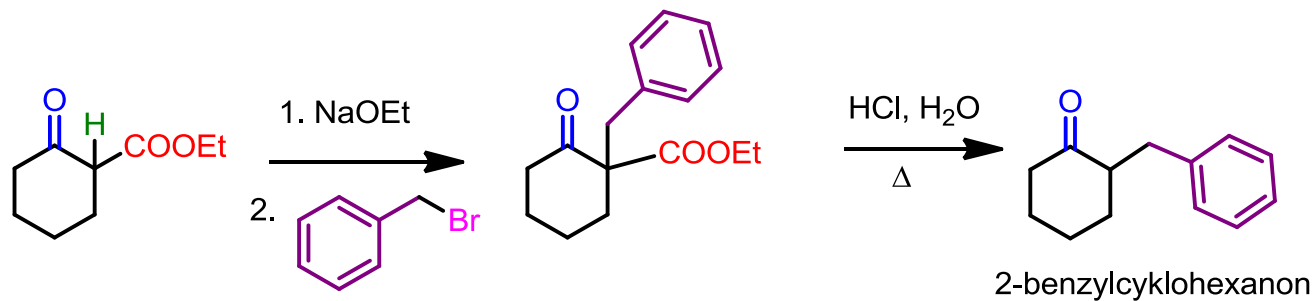
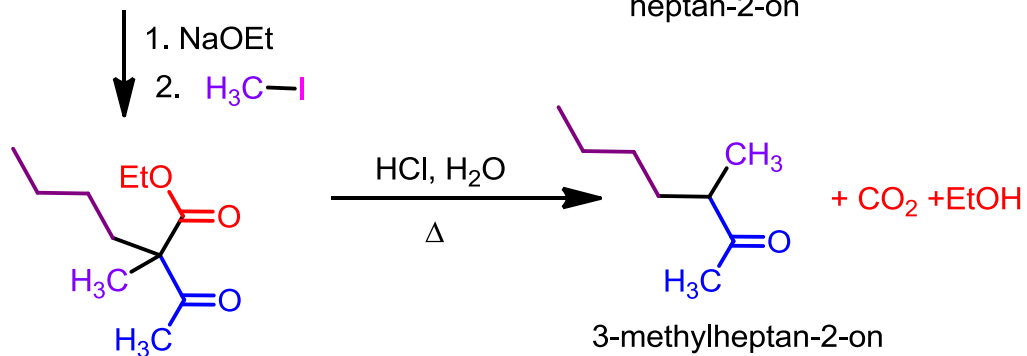
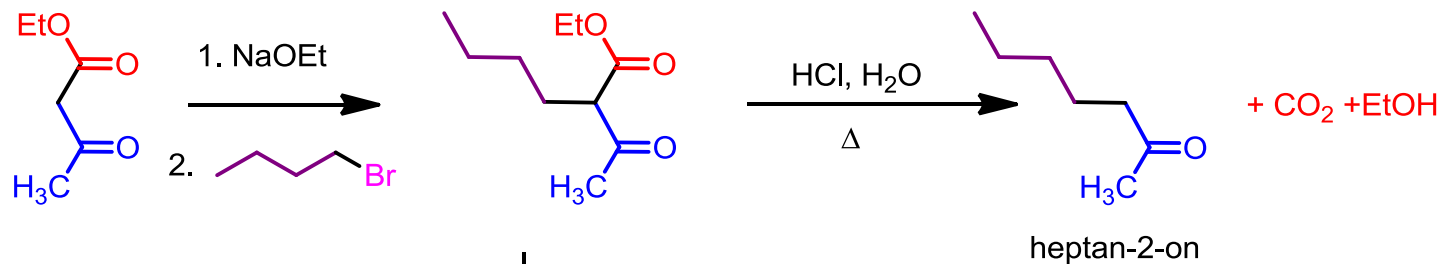
# Acetoacetátová syntéza

## Ketotvorné štěpení



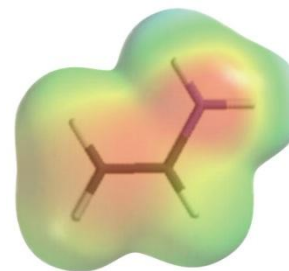
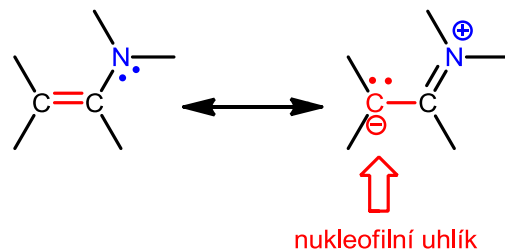
## Kyselinotvorné štěpení

# Acetoacetátová syntéza

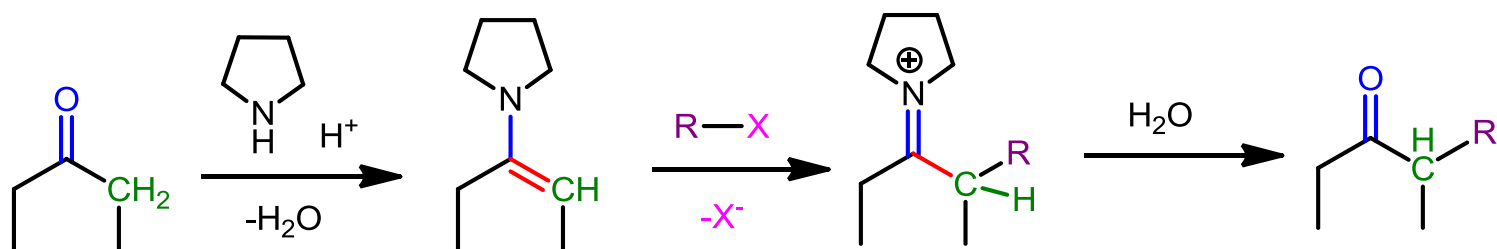


# Alkylace enaminů

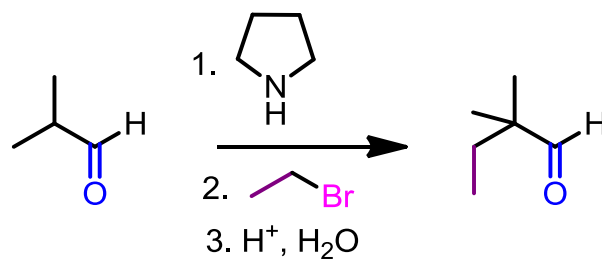
## Enaminy



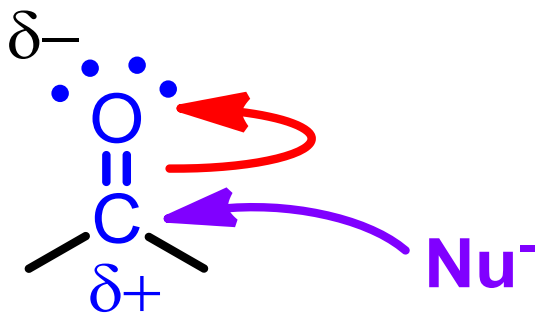
Ethenamine



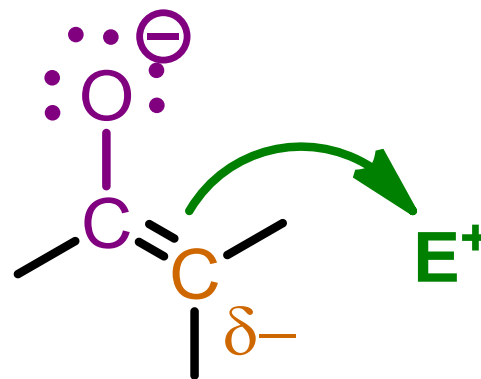
Alkylaci enaminů lze využít pro  $\alpha$ -alkylaci ketonů i aldehydů



# Reaktivita karbonylové skupiny a enolátového anionu

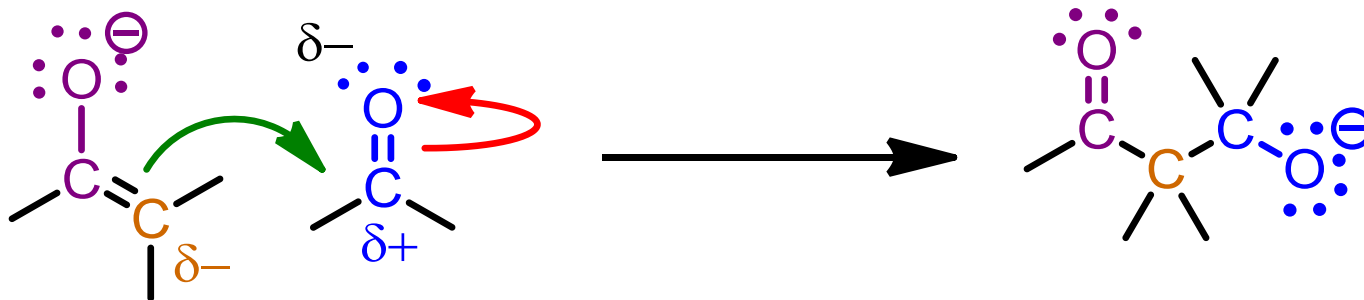


Elektrofilní uhlík karbonylové skupiny je atakován nukleofily

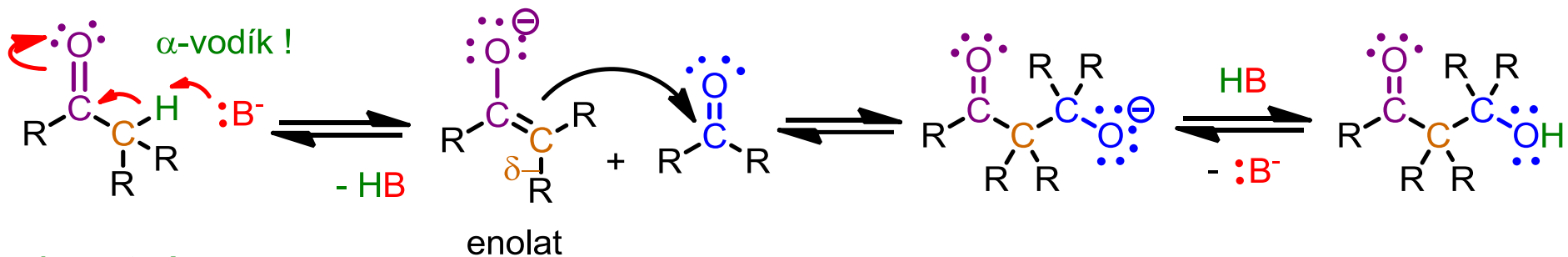


Nukleofilní enolátový ion atakuje elektrofilny

## Aldolizace



# Mechanismus aldolizace



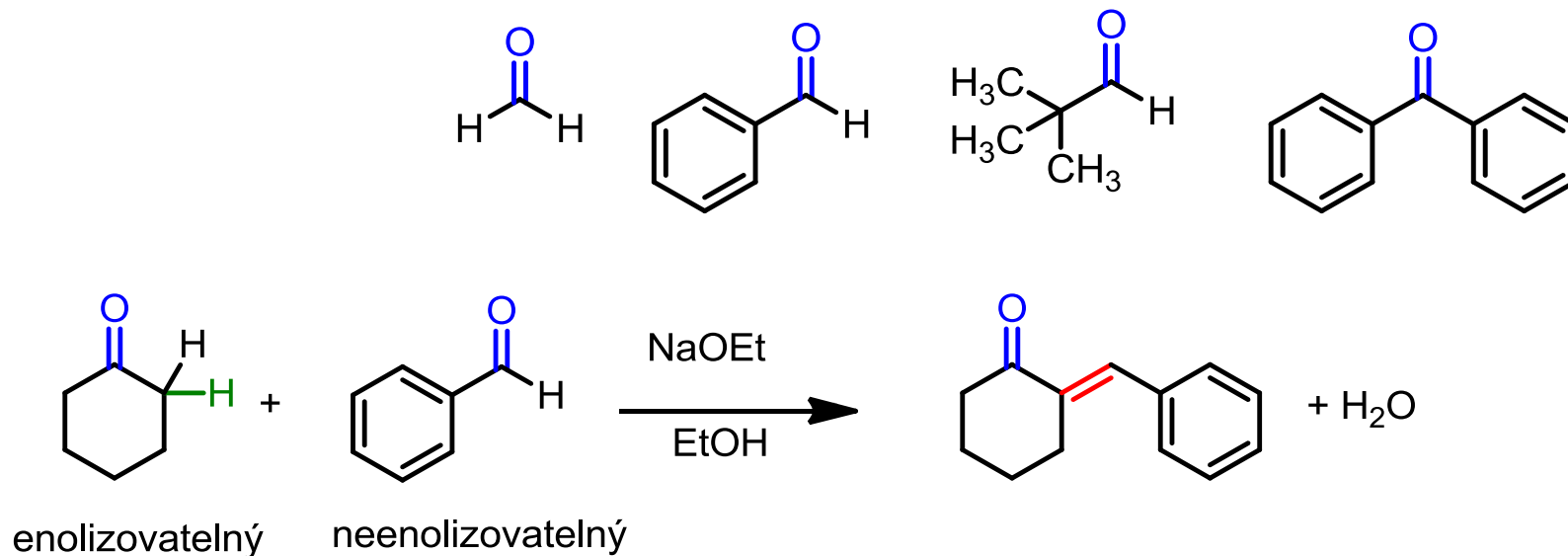
Je nutná přítomnost  $\alpha$ -vodíku u jednoho reaktantu

Báze stačí v katalytickém množství

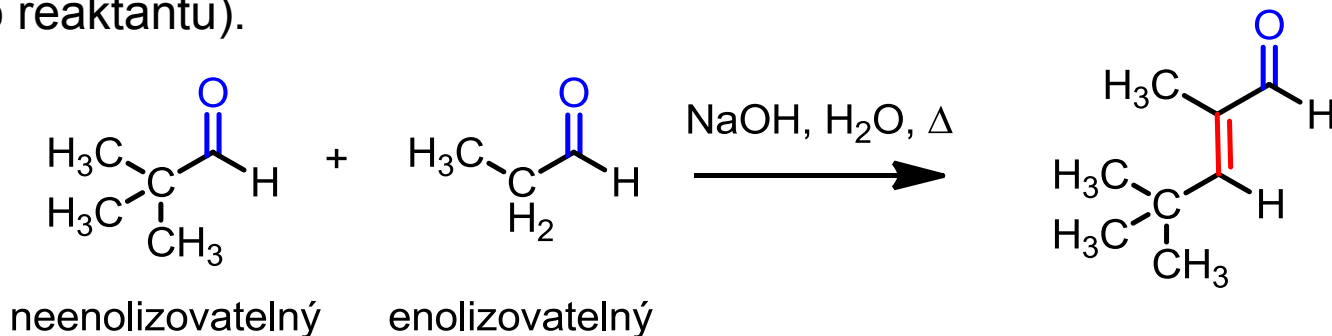
**Aldolizace je vratná reakce a rovnováha závisí na typu karbonylové sloučeniny, bázi, rozpouštědle a teplotě**

# Selektivní smíšená aldolizace (aldolová kondenzace)

- jeden z reaktantů nemá  $\beta$ -vodíky (není enolizovatelný)



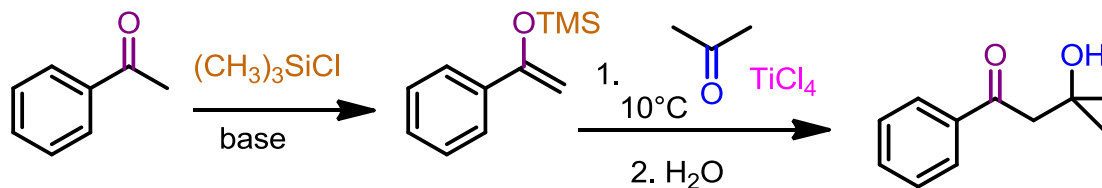
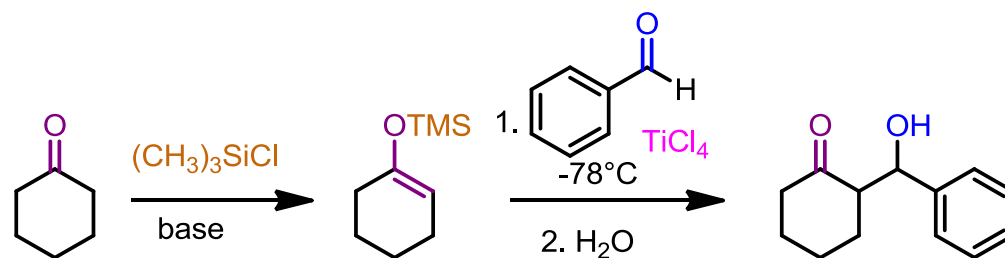
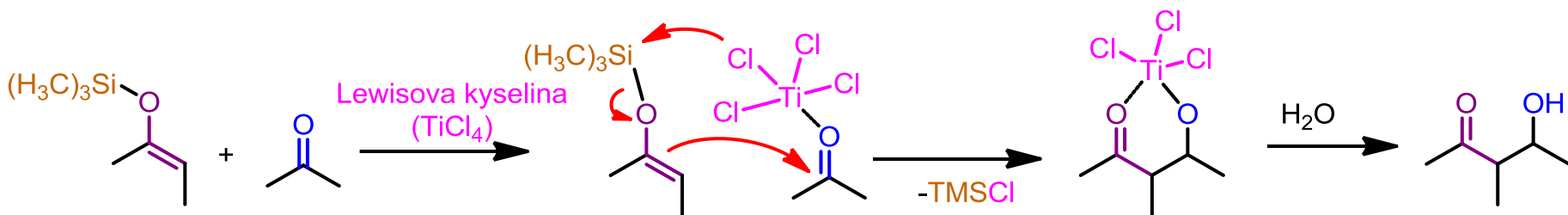
V případě aldehydů je nutno enolizovatelný aldehyd přidávat pomalu, aby se zamezilo samoaldolizaci (vzniká jen malé množství enolátu, který ihned zreaguje s přebytkem druhého reaktantu).





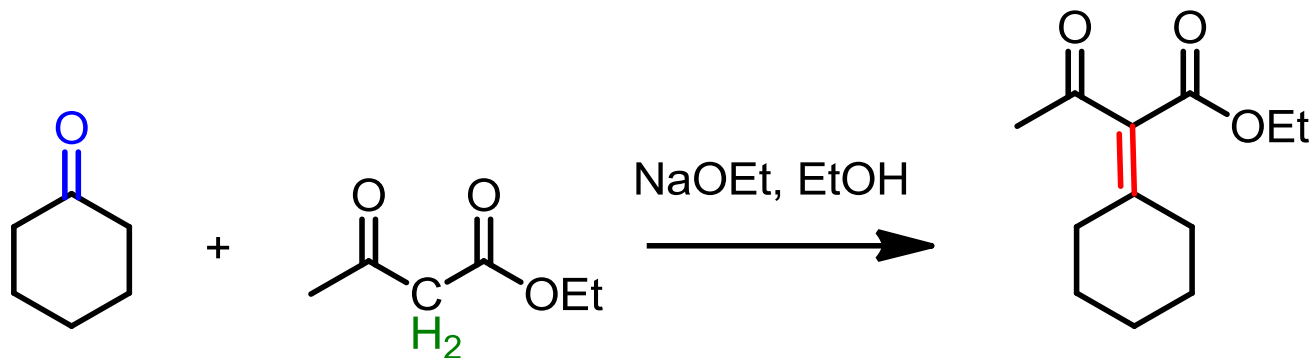
# Selektivní smíšená aldolizace (aldolová kondenzace)

- reakce ketonu/aldehydu se silylenoletherem (Mukayamova reakce)

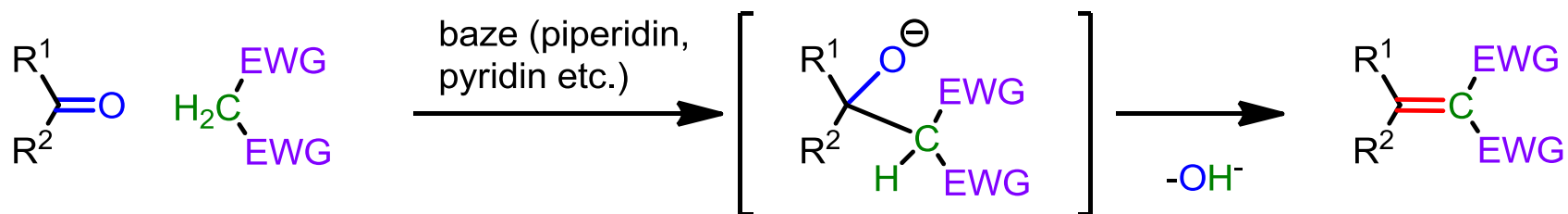


## Selektivní smíšená aldolizace (aldolová kondenzace)

- jeden z enolizovatelných reaktantů je výrazně kyselější než druhý

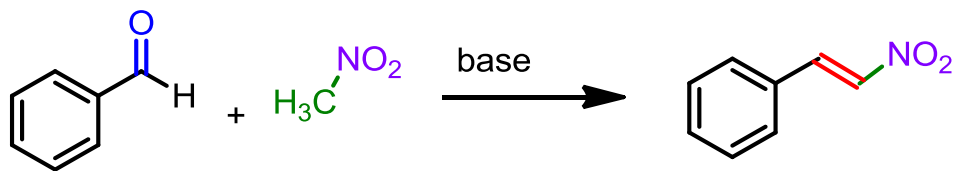
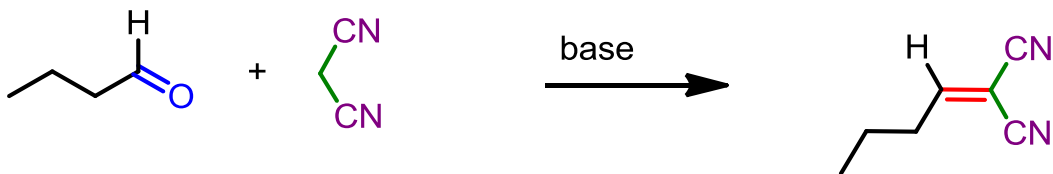
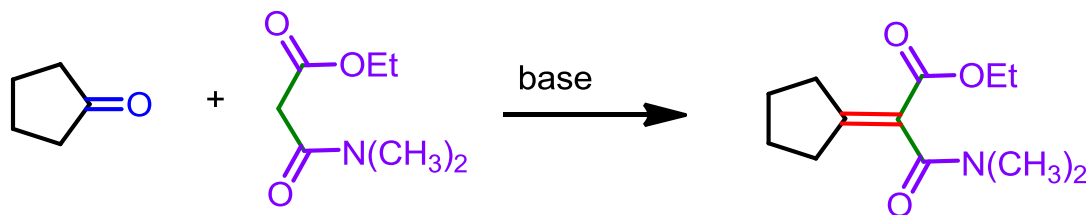
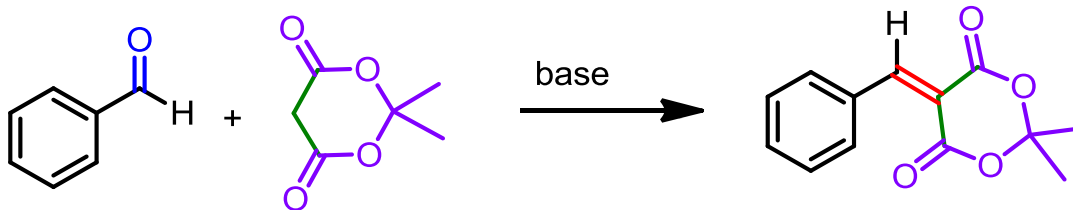


## Knoevenagelova kondenzace

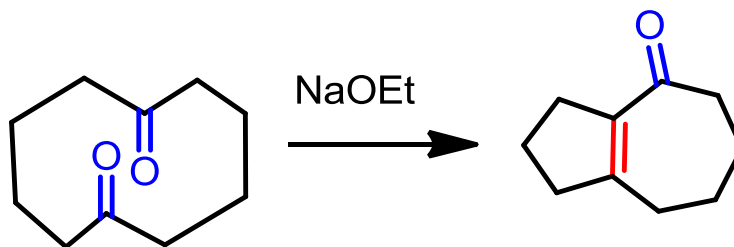
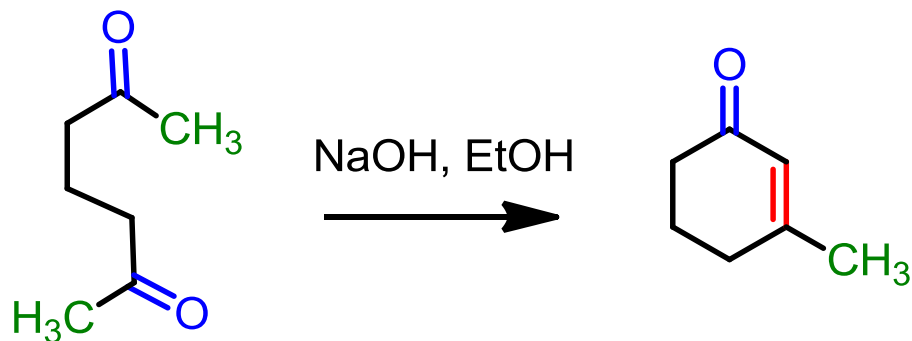
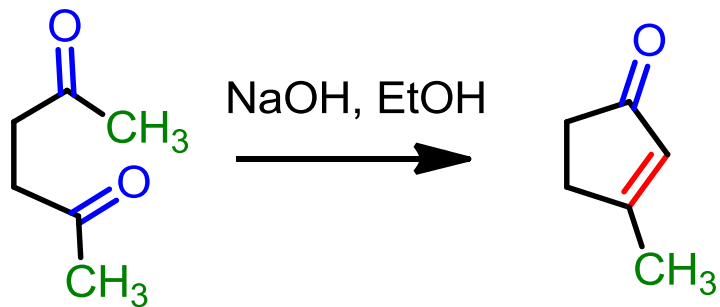


EWG = elektronakceptorní skupina: COOR, COR, CN, NO<sub>2</sub>

# Knoevenagelova kondenzace

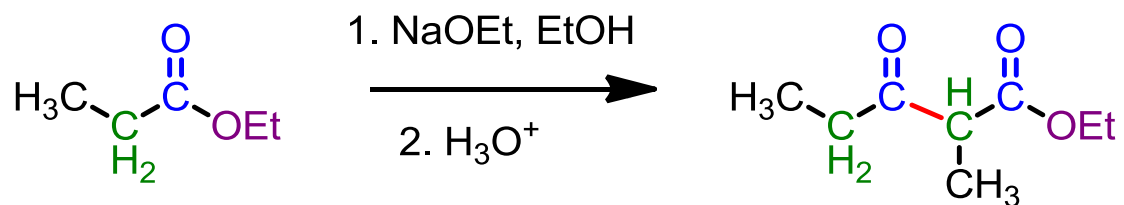
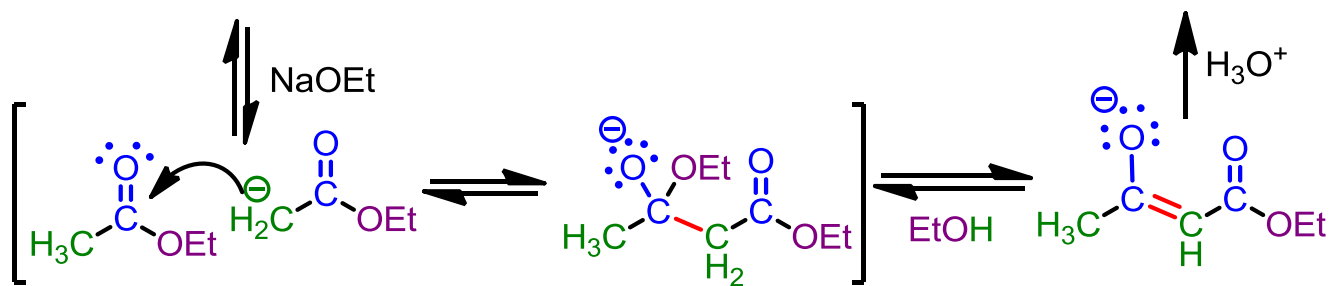
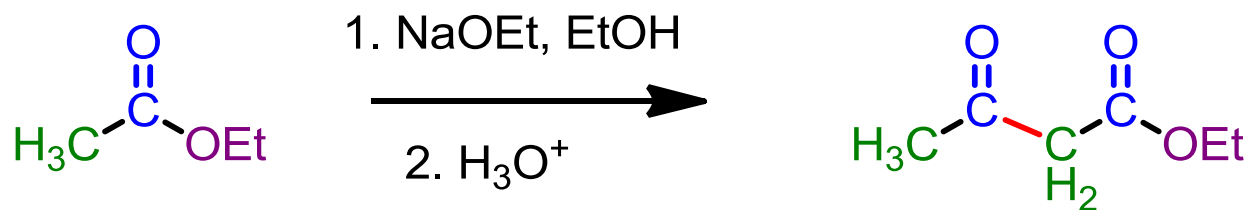


# Intramolekulární aldolová kondenzace



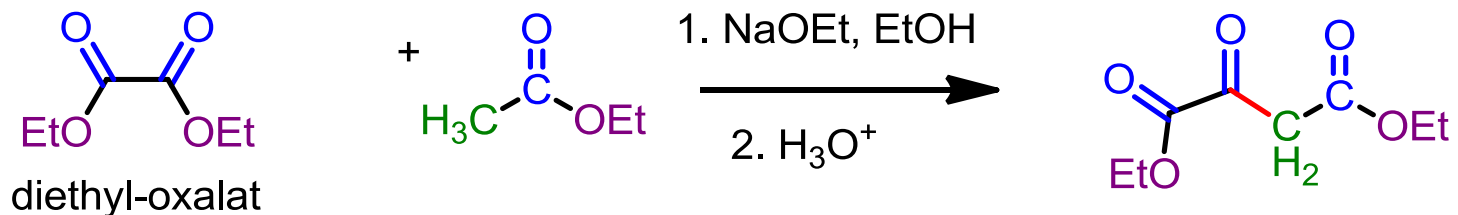
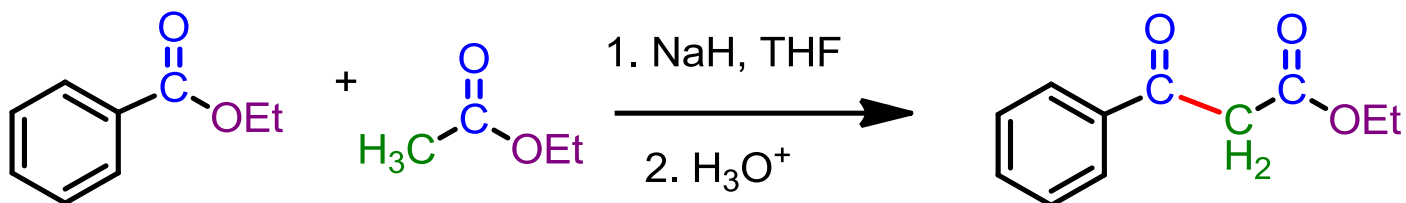
cyklohexan-1,6-dion

# Claisenova kondenzace

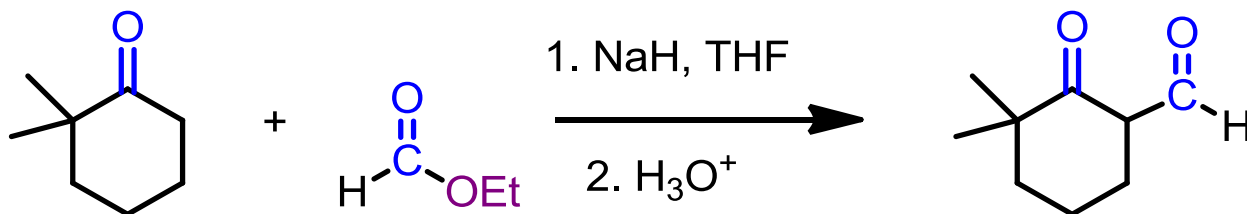


# Smíšená Claisenova kondenzace

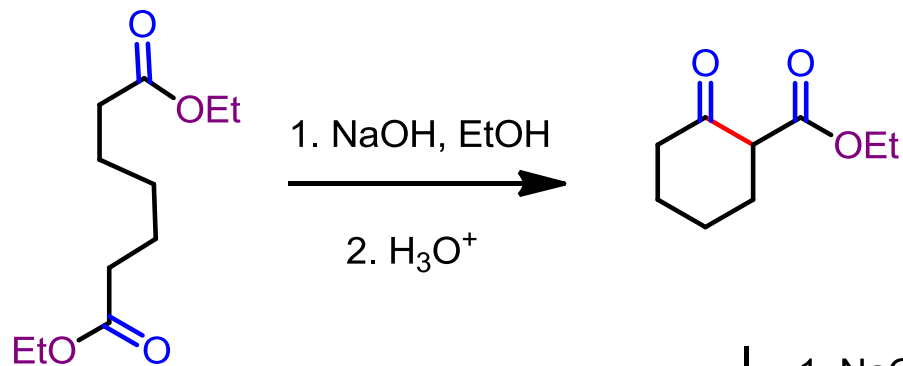
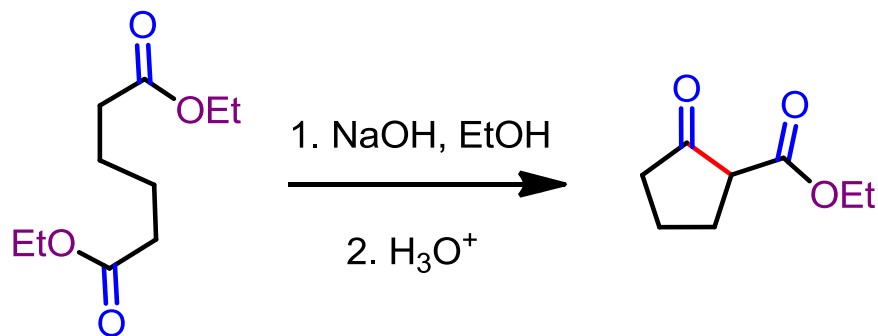
Selektivně probíhá Claisenova kondenzace, kdy jeden ester nemá  $\alpha$ -vodíky



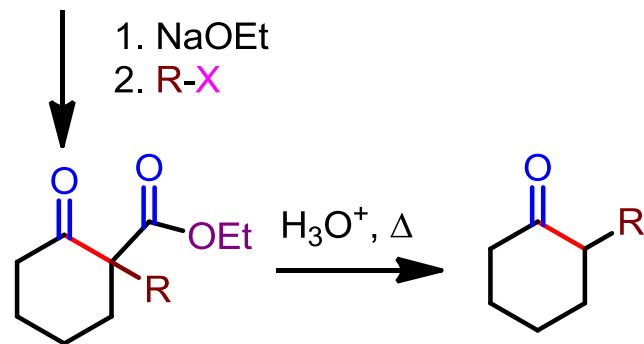
Podobně reagují i ketony s estery



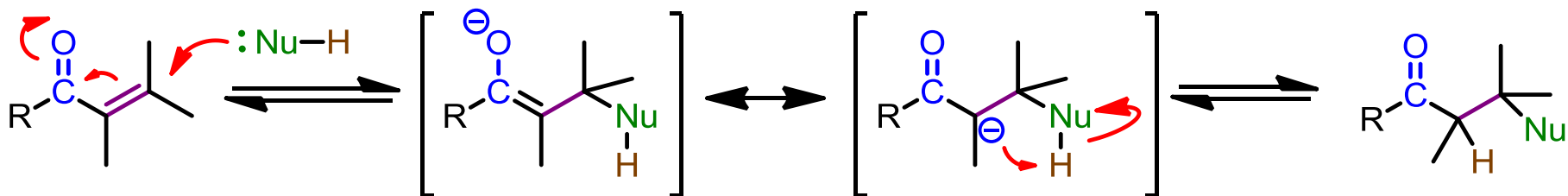
# Intramolekulární Claisenova kondenzace – Dieckmannova reakce



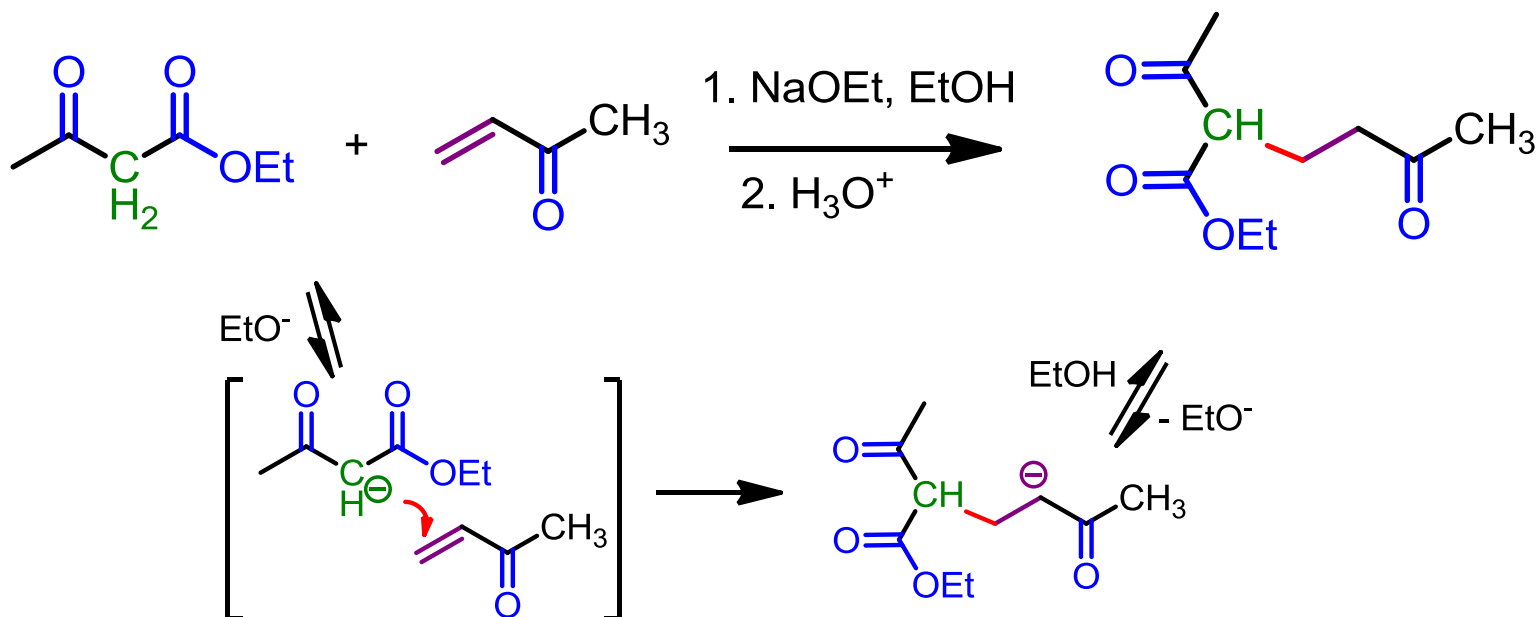
$\beta$ -ketoestery jsou užitečné intermediáty pro alkylace a dekarboxylace



# Konjugovaná adice na $\alpha,\beta$ -nenasycené karbonylové sloučeniny

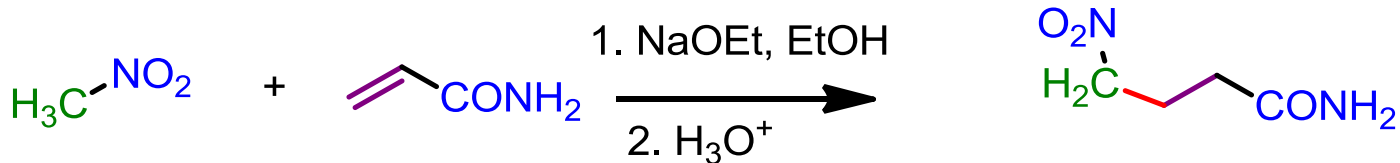
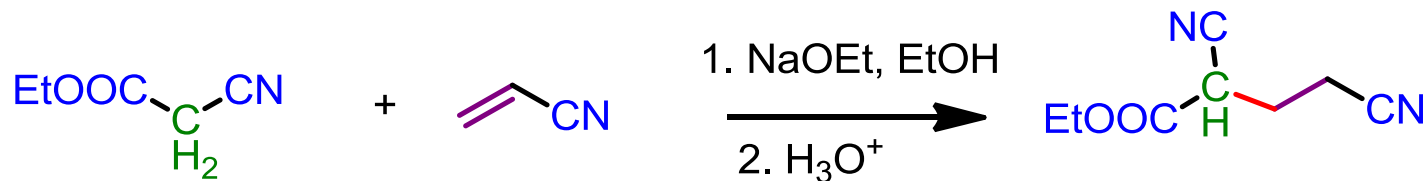
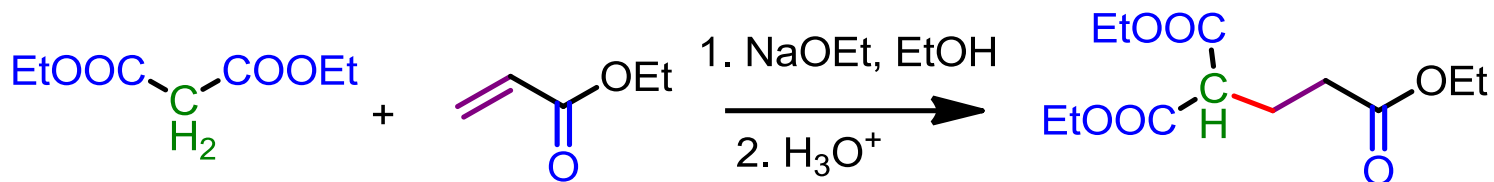


# Michaelova adice - konjugovaná adice enolátů na $\alpha,\beta$ -nenasycené karbonylové sloučeniny





# Michaelova adice – další příklady



# Robinsonova anelace - Michaelova adice + aldolová kondenzace

