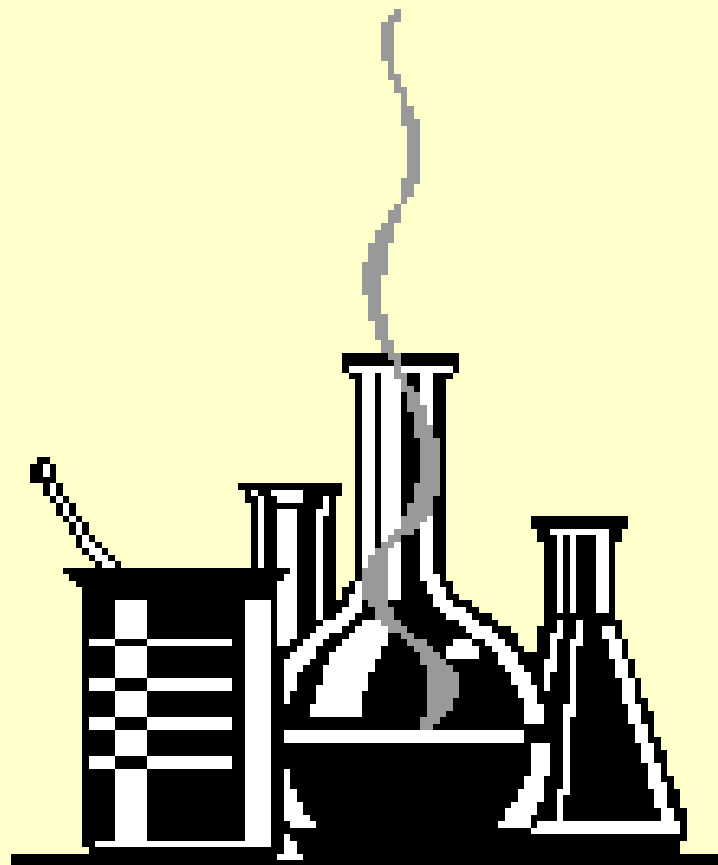


# Organická chemie

- Klasifikace organických sloučenin a jejich reakcí, nomenklatura
- Systematická organická chemie
- Chemie přírodních látek
- Pesticidy a plasty



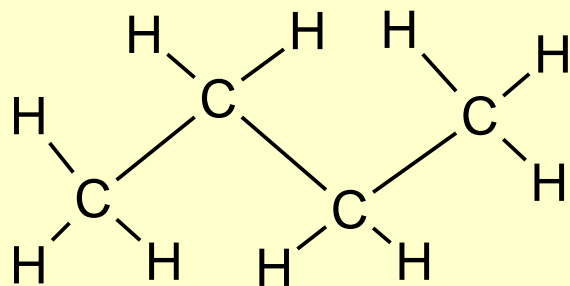
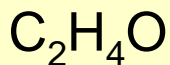
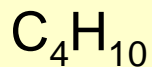
# Organické sloučeniny

- Je známo více jak 20 miliónů organických sloučenin
- Chemie uhlíkatých sloučenin
- Biogenní prvky:  
H, O, S, N

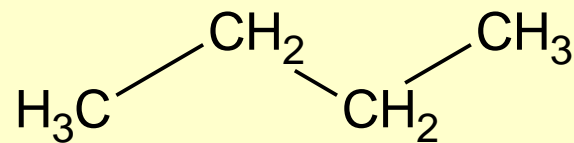
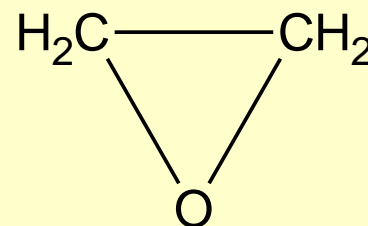
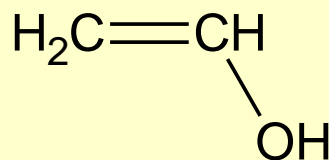
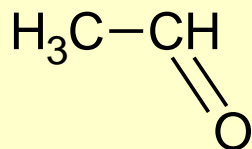
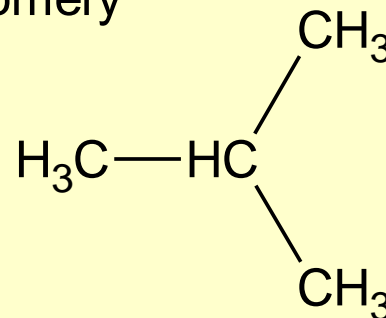
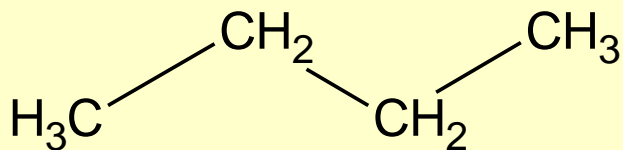


# Typy vzorců v organické chemii

Sumární



Strukturní izomery

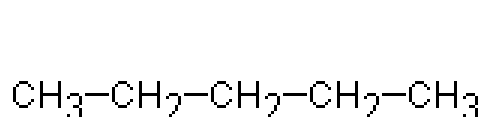


# Izomerie

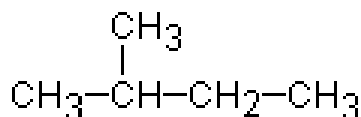
**Izomerie** je stav, kdy sloučeniny se stejným sumárním vzorcem mají jiné strukturní uspořádání atomů v molekule a tedy i chemické nebo fyzikální vlastnosti. Tyto sloučeniny se nazývají **izomery**. Základní dělení izomerů je na strukturní neboli **konstituční izomery** a **konfigurační** neboli **stereoizomery**.

# Izomerie konstituční

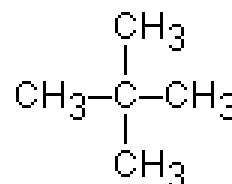
*řetězcová* - liší se uspořádání uhlovodíkového řetězce (délka, větvení)



**n-pentan**



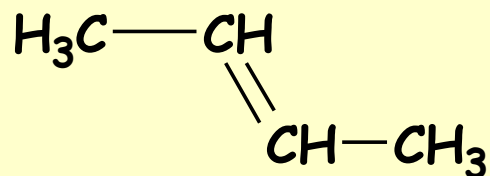
**isopentan**  
**2-methylbutan**



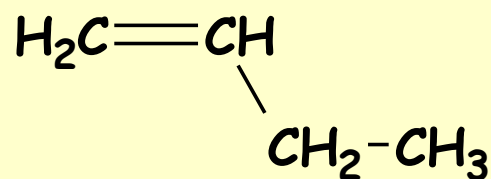
**neopentan**  
**2,2-dimethylpropan**

# Izomerie konstituční

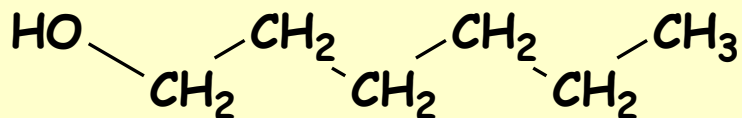
*polohová* - liší se umístění násobné vazby (také nazýváno vazebná izomerie) nebo substituentu



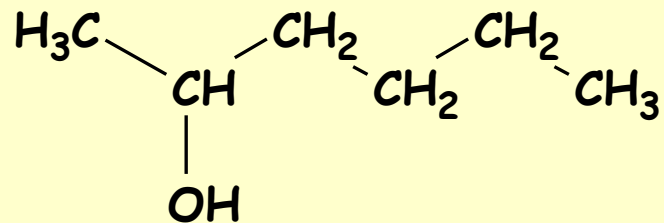
but-2-en



but-1-en



hexan-1-ol



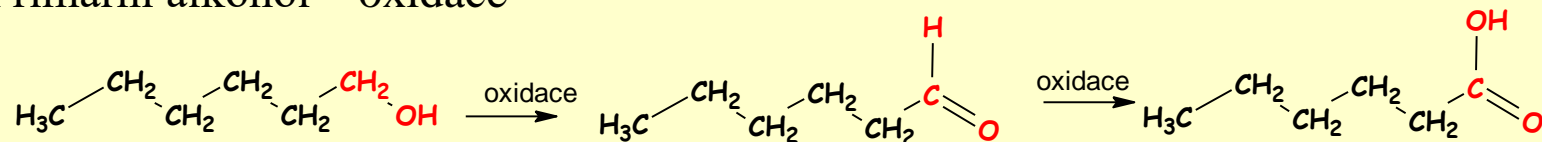
hexan-2-ol

# Izomerie konstituční

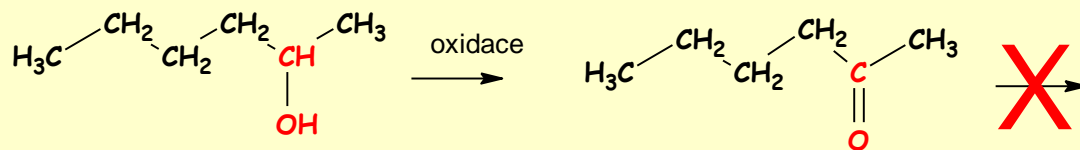
Odlišná poloha funkční skupiny – látky podobné fyz.vlastnosti, ale rozdílné chemické vlastnosti při přeměnách a reakcích.

Primární alkohol má jinou reaktivitu nežli sekundární či terciální alkohol.

Primární alkohol – oxidace



Sekundární alkohol - oxidace



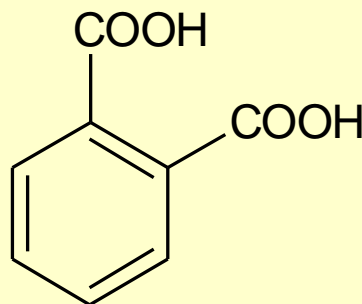
# Izomerie konstituční

*polohová* – na benzenu 2 substituenty – 3 možné izomery

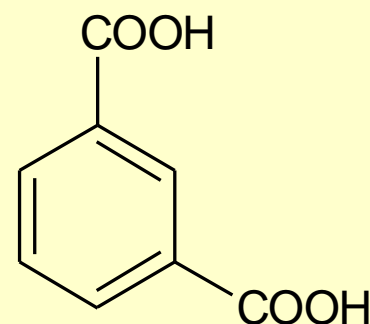
1,2 – poloha ortho (o-)

1,3 – poloha meta (m-)

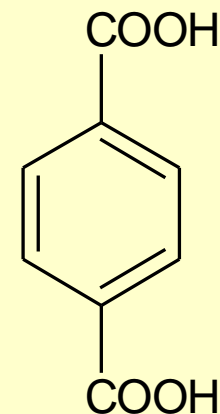
1,4 – poloha para (p-)



ftalová k.



isofthalová k.



tereftalová k.

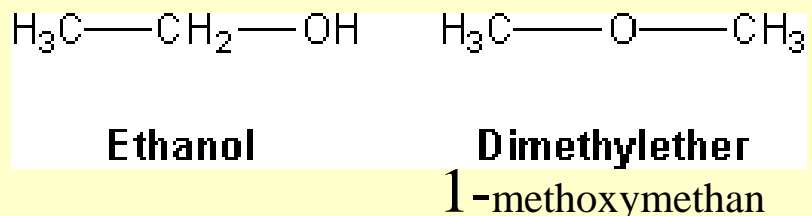
o- poloha umožňuje reakci obou přítomných skupin (jsou vhodně k sobě orientované) – např. vznik anhydridů – vznikne ftalanhydrid,

m- a p- poloha neumožňuje vznik anhydridu

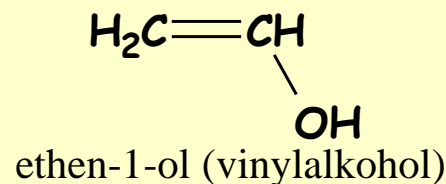
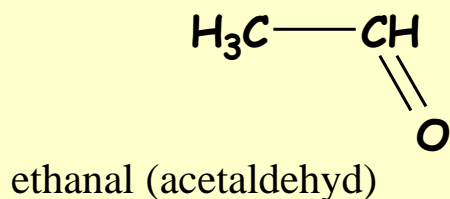


# Izomerie konstituční

*funkční* nebo *skupinová* - liší se typem funkční skupiny a mají proto výrazně odlišné chemické i fyzikální vlastnosti



*tautomerie* - tautomery jsou dvojice izomerů, které se liší pouze polohou jedné násobné vazby a jednoho atomu vodíku

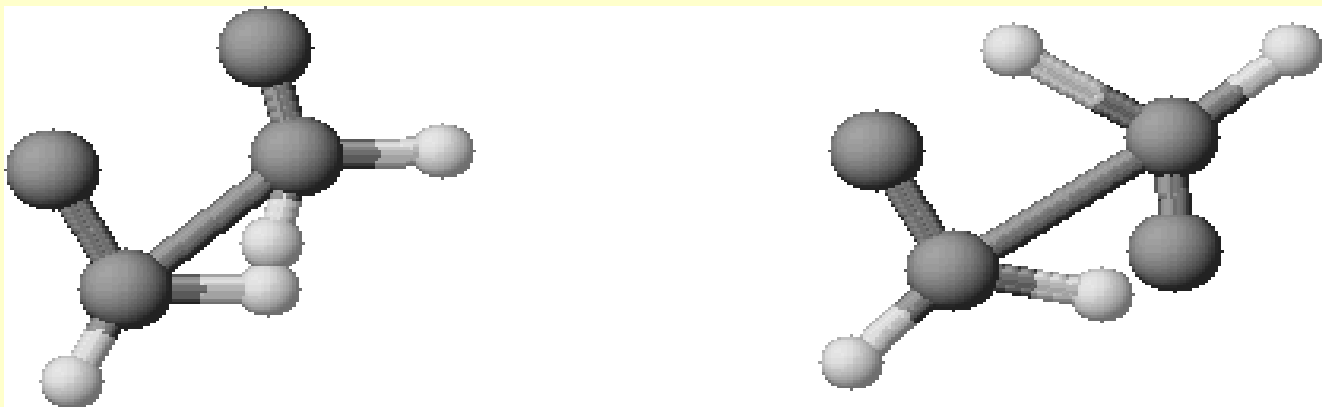


# Izomerie konfigurační stereoizomerie

**Stereoizomery** mají všechny atomy v molekule vázané stejným způsobem, ale jejich prostorová geometrie je rozdílná.

Patří sem konformační, optická a geometrická izomerie.

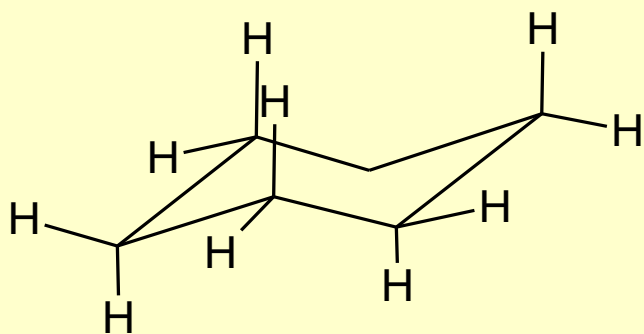
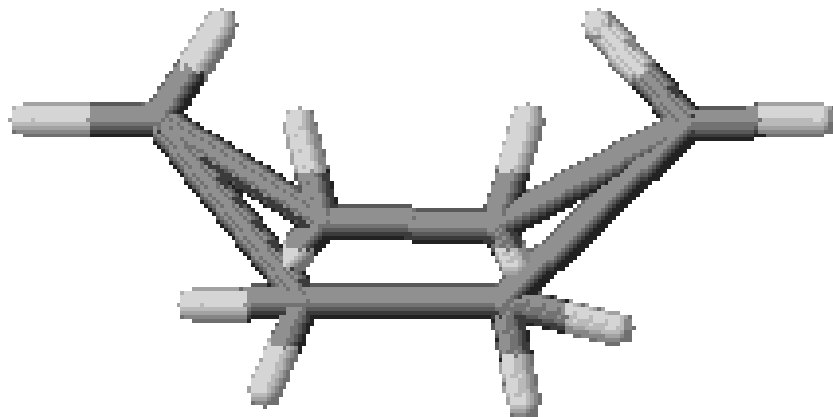
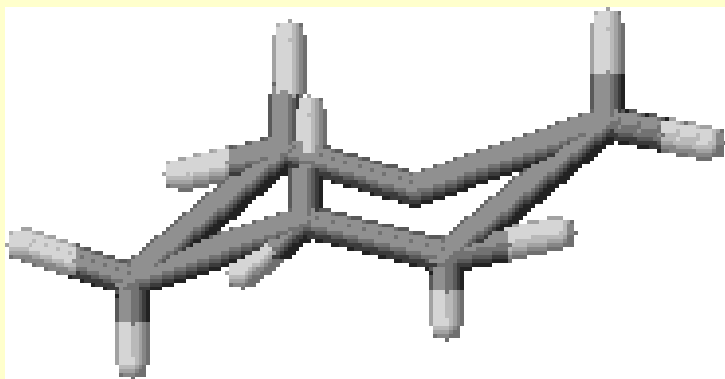
# Izomerie konformační



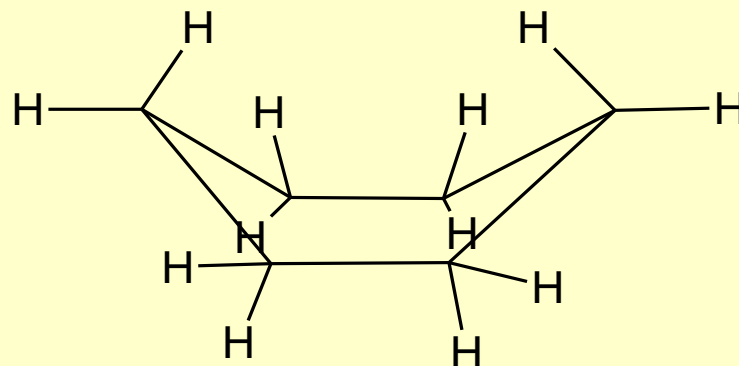
## Polohy periplanární a antiperiplanární

Konformační izomery mohou mezi sebou přecházet pouhou rotací kolem vazby.

# Izomerie konformační



židličková konformace cyklohexanu

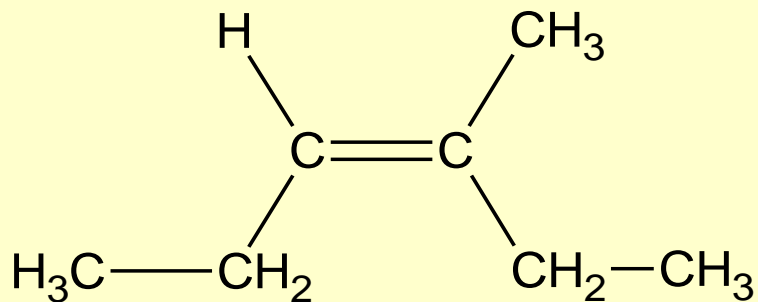


vaničková konformace cyklohexanu

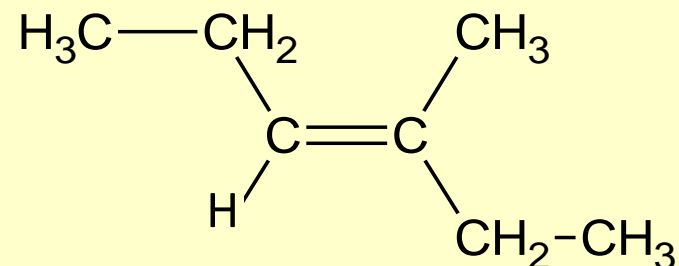
# Izomerie geometrická

- U geometrických izomerů **není umožněna volná otáčivost kvůli násobné vazbě nebo cyklickému uspořádání**. Mají rozdílné fyzikální i chemické vlastnosti. Hlavní geometrická izomerie s izomery označ. Z nebo E:
- Z (=cis) -izomery mají **těžší** substituenty umístěny ve stejné polorovině vzhledem k násobné vazbě nebo uzavřenému cyklu;
- E (=trans) -izomery mají **těžší** substituenty umístěny v opačných polorovinách vzhledem k násobné vazbě nebo k uzavřenému cyklu, bývají zpravidla stabilnější.

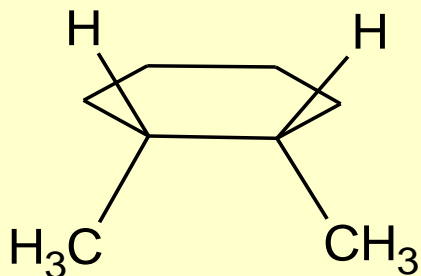
# Izomerie geometrická



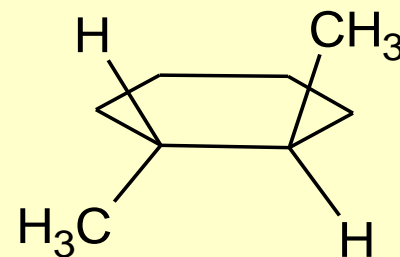
(Z)-3-methyl-3-hexen



(E)-3-methyl-3-hexen

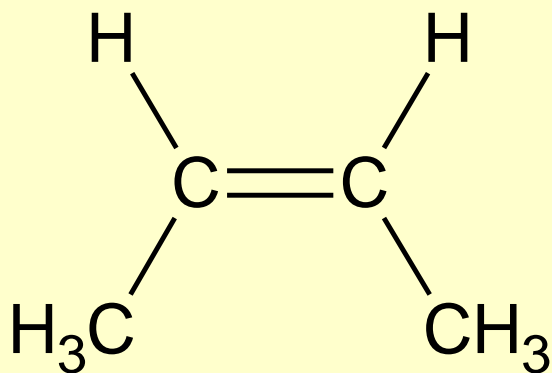


(Z)-1, 2-dimethylcyklohexan



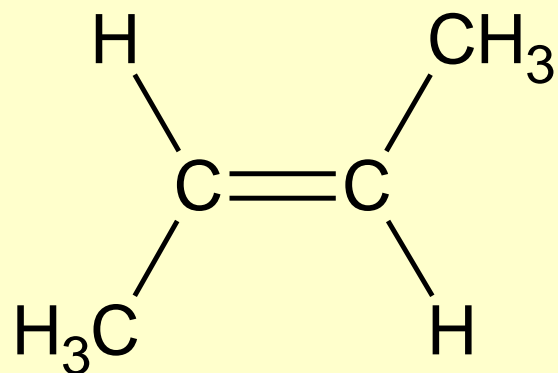
(E)-1, 2-dimethylcyklohexan

# Izomerie geometrická



cis-but-2-en

*Z*-but-2-en



trans-but-2-en

*E*-but-2-en

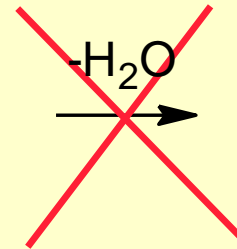
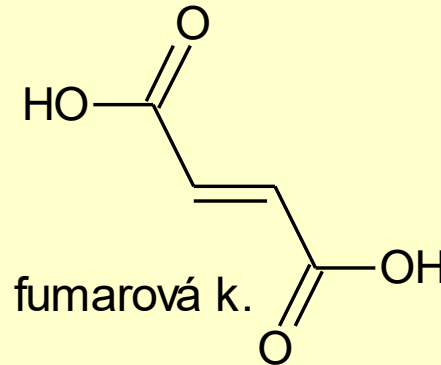
# Význam geometrické izomerie

- *cis* izomery mastných kyselin v tucích – pozitivní účinek na lidské zdraví – protiatrogenní vliv, protizánětlivý účinek, *trans* izomery mají přesně opačný účinek – jsou proaterogenní!
- mají rozdílné triviální názvy: fumarová (E) a maleinová (Z) k.

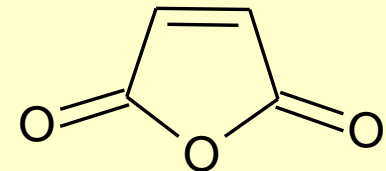
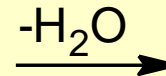
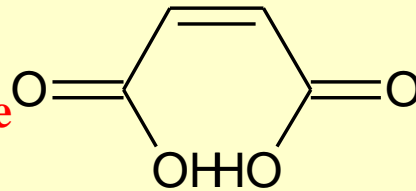
*cis* izomer umožňuje u vybraných molekul vznik derivátů (např. anhydrid) – vhodně orientované skupiny.

Trans izomer

neumožňuje jejich vznik – **nevhodná poloha (karboxyly se nemohou přiblížit k sobě).**



nevznikne anhydrid





# Izomerie optická

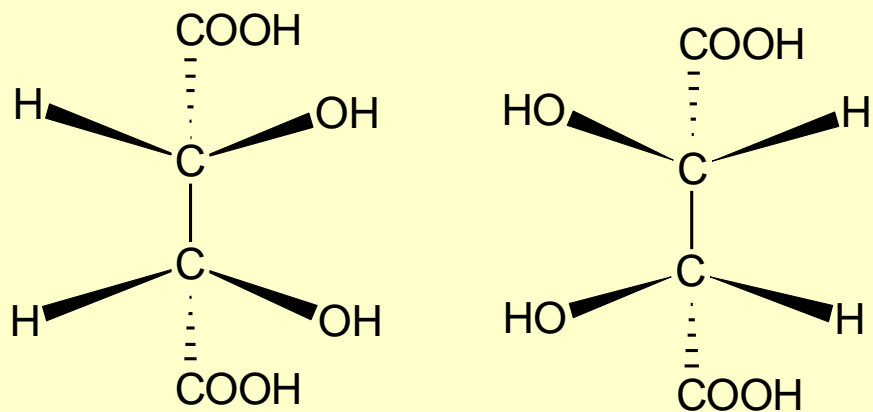
- **Optická otáčivost** (též **optická aktivita**) je schopnost chirálních látek stáčet rovinu polarizovaného světla.
- Jako jeden z prvních pozoroval optickou otáčivost Jean Baptista Biot na počátku 19. století.
- Optická aktivita souvisí s chiralitou molekul.

# Izomerie optická

- Látky vyznačující se optickou aktivitou se označují jako **opticky aktivní**.:
  - krystaly (např. křemen)
  - kapaliny (různé organické kapaliny, např. roztok třtinového cukru).
- Kromě velikosti otáčivosti se určuje i směr.
- Rozeznáváme tak opticky aktivní látky *pravotočivé*, které stáčí polarizační rovinu ve směru chodu hodinových ručiček, a *levotočivé*, které ji stáčí proti směru chodu hodinových ručiček. Existuje tak např. levotočivý a pravotočivý křemen apod.
- Směs stejných množství pravotočivé a levotočivé látky vytváří **opticky neaktivní (inaktivní) látku**, tedy látku, která polarizační rovinu nestáčí. Příkladem může být opticky neaktivní kyselina mezovinná, což je směs stejných množství pravotočivé a levotočivé kyseliny vinné (molekuly kyseliny levovinné a pravovinné jsou svými zrcadlovými obrazy).

# Izomerie optická

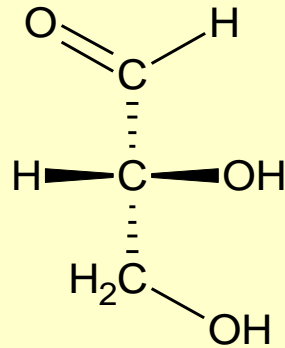
## Enantiomery (antipody)



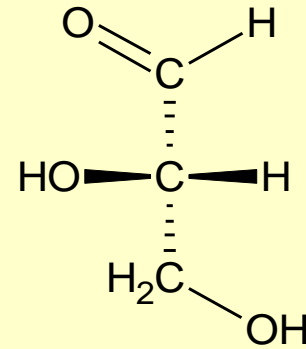
kys. meso-vinná

**racemát** (značení  $\pm$ )



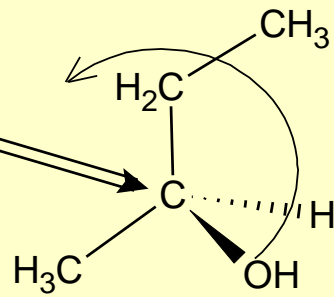


D-glyceraldehyd

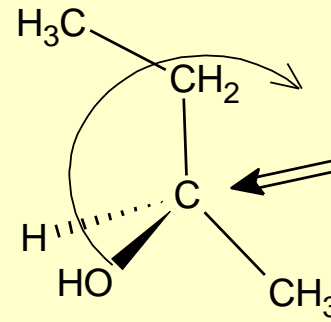


L-glyceraldehyd

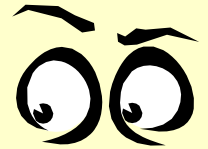
### Cahn , Ingold a Prelog



( 2S)-butan-2-ol

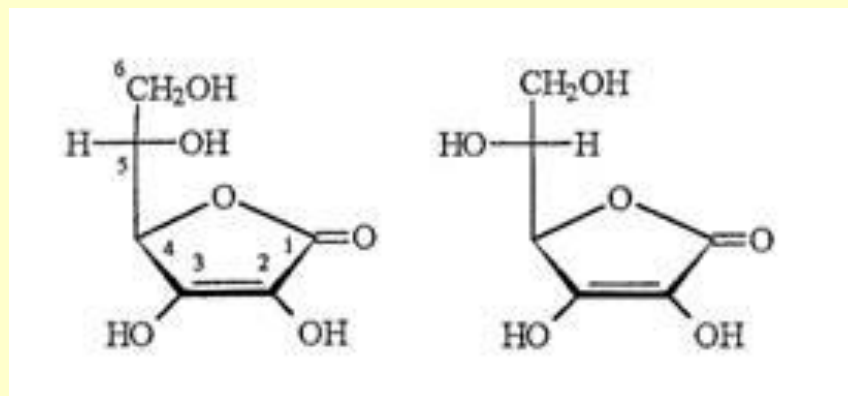


( 2R)-butan-2-ol



# Význam optické izomerie

- Biologická aktivita izomerů je rozdílné – většina aminokyselin v lidském těle v izomerii L (=S-izomer). D-formy (=R-izomer) jsou nevyužitelné, organismus je nedokáže zabudovat (jejich význam se stále ještě zkoumá).
- L-askorbová kyselina má účinky vitamínu C, D-forma askorbové kyseliny je neaktivní, není vitamínem!



L-forma

D-forma

# Typy reakcí

- Pojmy:
  - **substrát** (je to vždy ta z reagujících látek, u níž dochází ke vzniku nebo zániku vazeb k atomům uhlíku)
  - **činidlo**, reaguje se substrátem:
    - **Nukleofilní činidlo (nukleofil)** poskytuje nově vznikající vazbě svůj elektronový pár (zpravidla anionty nebo neutrální molekuly např.  $\text{NH}_3$ ) v místě s elektronovým deficitem.
    - **Elektrofilní činidlo (elektrofil)**, je schopno vytvořit novou vazbu přijetím elektronového páru (kationty nebo neutrální molekuly s elektronovým deficitem). Váže se se substrátem v místě s nadbytkem elektronů.
    - **Radikál** je částice, která se vyznačuje přítomností nepárového elektronu.

# Typy reakcí:

- **Homolytické štěpení** - radikálově
- **Heterolytické štěpení** – elektrofil a neutrofil
  
- 1) **Substituce** - odtržení určité skupiny vázané na uhlík substrátu a k její nahrazení skupinou jinou.
  - nedochází ke změně stupně nenasycenosti substrátu !
- 2) **Adice** - zvýšení počtu skupin vázaných na substrát v místech, kde byla původně přítomna násobná vazba, za současného snížení stupně nenasycenosti.
- 3) **Eliminace** - snížení počtu skupin vázaných na substrát za současného zvýšení stupně nenasycenosti.
- 4) **Přesmyk** – přesun = vazby a atomu H v rámci molekuly (to samé jako tautomerie)

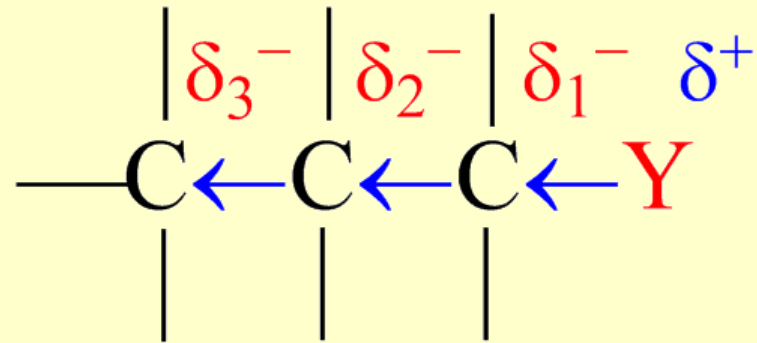
# Adice:

- Adice je reakce, při které dochází k zániku vazby  $\pi$  a k navázání atomu či skupiny atomů sigma vazbou. Z jedné dvojně vazby tedy vznikají dvě jednoduché.
- Reakce probíhá **na nenasycené vazbě** (nemusí to být vždy jen mezi 2 C!)
- Snižuje se stupeň nenasycenosti
- **Nevzniká žádný vedlejší produkt!**



# Kladný indukční efekt (+I efekt)

- Vyvolávají ho atomy a skupiny atomů, které mají nízkou elektronegativitu (alkyly) nebo sníženou elektronegativitu vlivem záporného náboje, např. -O-.
- Tyto atomy a skupiny atomů způsobují posun  $\sigma$ -elektronů na vazbách směrem od sebe a označují se jako elektrodonorní.

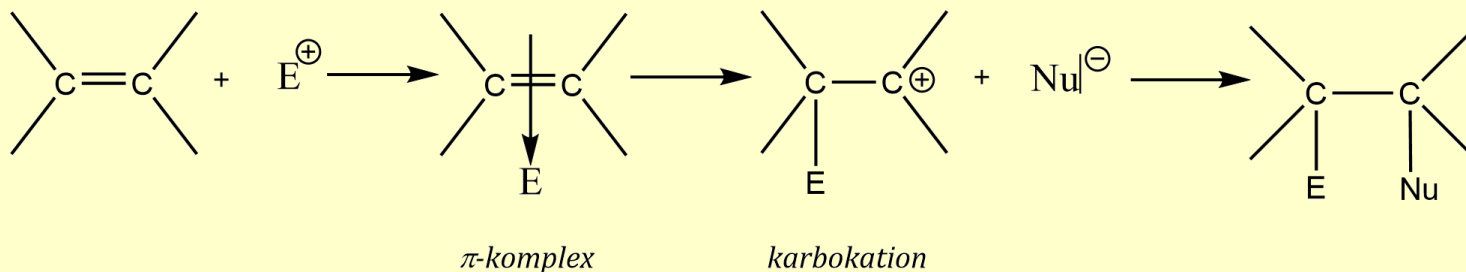


$$\delta_1^- > \delta_2^- > \delta_3^-$$

*Y* - atom elektropozitivnějšího prvku

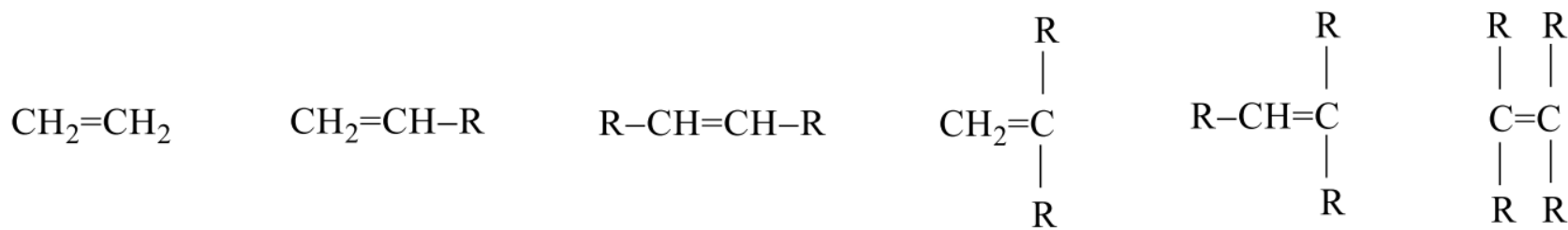
# 1. Adice elektrofilní ( $A_E$ )

- **Přebytek elektronů na dvojně vazbě alkenů umožňuje adiční reakce elektrofilních činidel.** Alkeny ochotně adují halogenovodíky, halogeny nebo vodu.
- 1) pohyblivé elektrony  $\pi$ -vazby interagují s elektronově chudým činidlem (elektrofilem) za vzniku útvaru nazývaného  $\pi$ -komplex. 2) Ten následně přechází na karbokation, přičemž vazba  $\pi$  zaniká a vzniká vazba  $\sigma$  mezi uhlíkem a atomem činidla. 3) Posledním krokem je reakce tohoto karbokationtu s nukleofilní částicí:



# 1. Adice elektrofilní ( $A_E$ )

- Rychlost reakce určuje elektronová hustota na dvojně vazbě. Tu ovlivňují skupiny vázané na uhlících dvojně vazby,

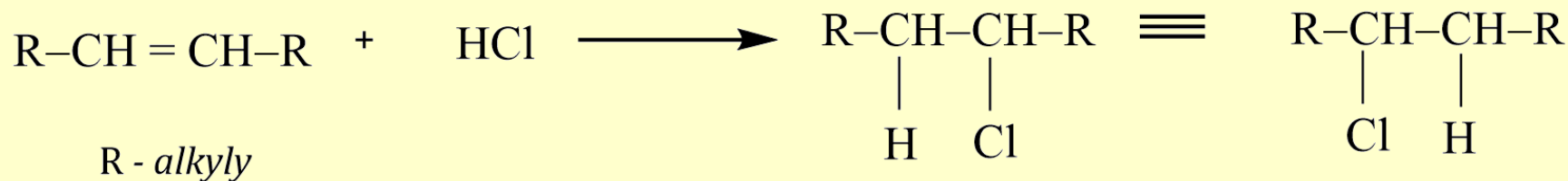


*stoupá reaktivita*



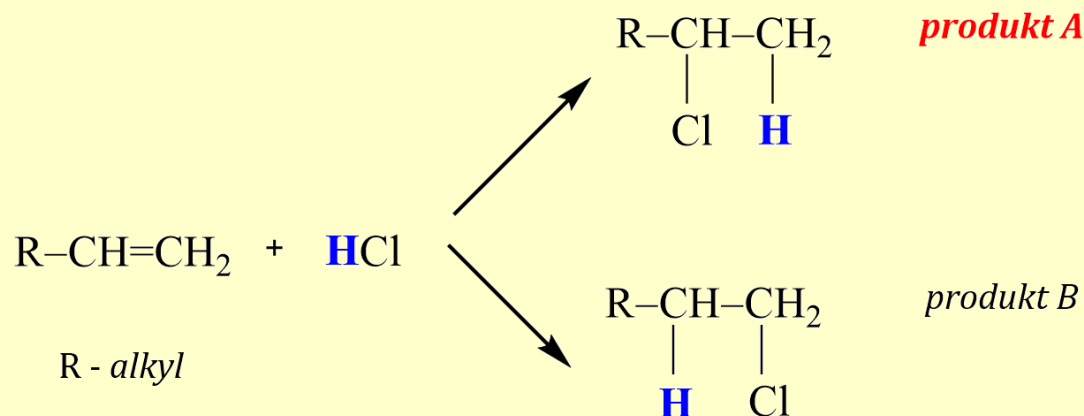
# 1. Adice elektrofilní ( $A_E$ )

- U **symetrických** alkenů probíhá adice (např. halogenovodíku) vždy za vzniku jediného produktu:



# 1. Adice elektrofilní ( $A_E$ )

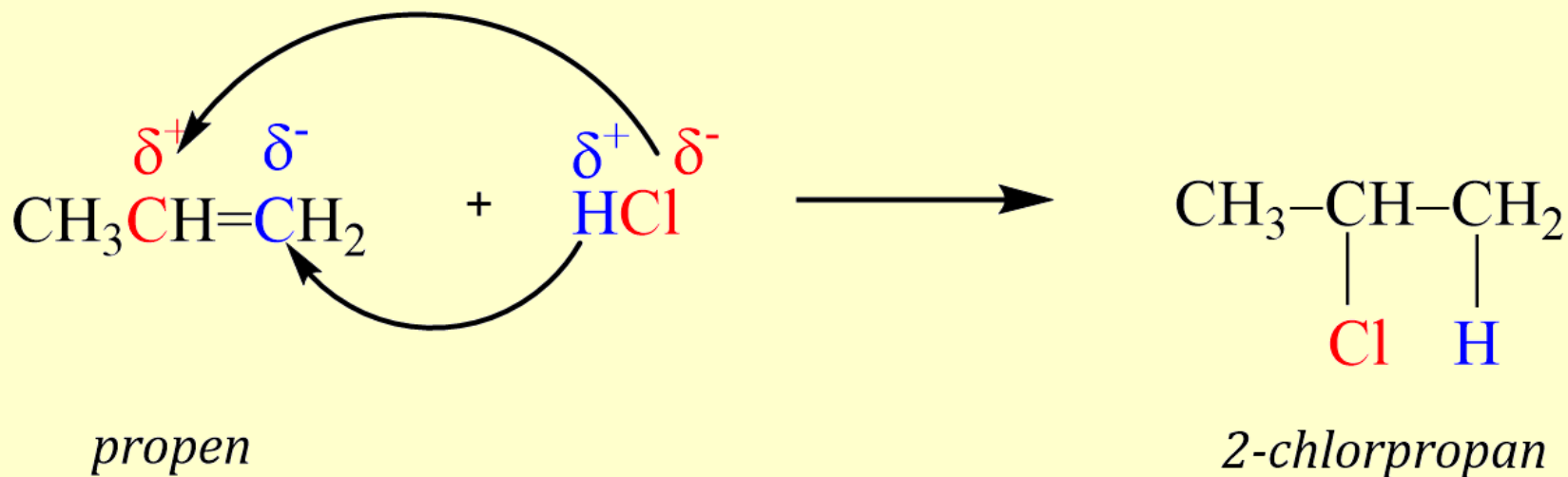
- Při studiu adicí na **nesymetrický** alken bylo zjištěno, že přednostně vzniká vždy pouze **jeden** z možných isomerů:



Na základě těchto zjištění zformuloval ruský chemik **Markovnikov** jednoduché empirické pravidlo: Při elektrofilní adici se elektrofil váže na ten uhlík násobné vazby, na kterém je větší počet atomů vodíku (Markovnikovovo pravidlo).

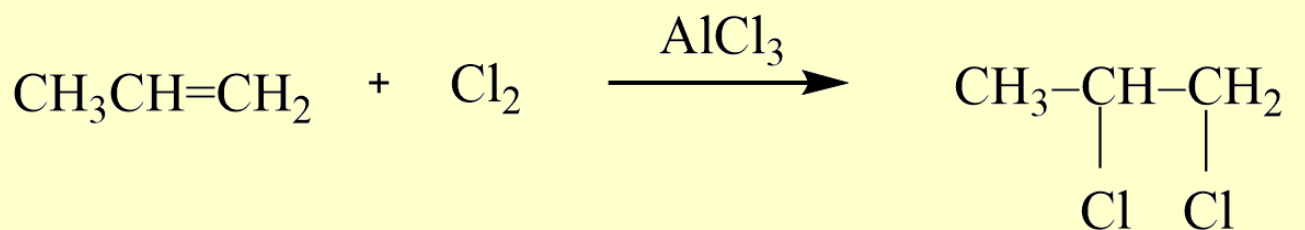
# 1. Adice elektrofilní ( $A_E$ )

Při adici halogenovodíků na alkeny **vznikají halogenalkany**.  
Reaktivita halogenovodíků přitom klesá v pořadí  $HI > HBr > HCl > HF$ .



# Adice halogenu

Protože molekuly halogenů obsahují nepolární vazbu, musí se molekuly halogenů polarizovat reakcí s látkami typu Lewisových kyselin ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ... - schopny přijmout el. pár)

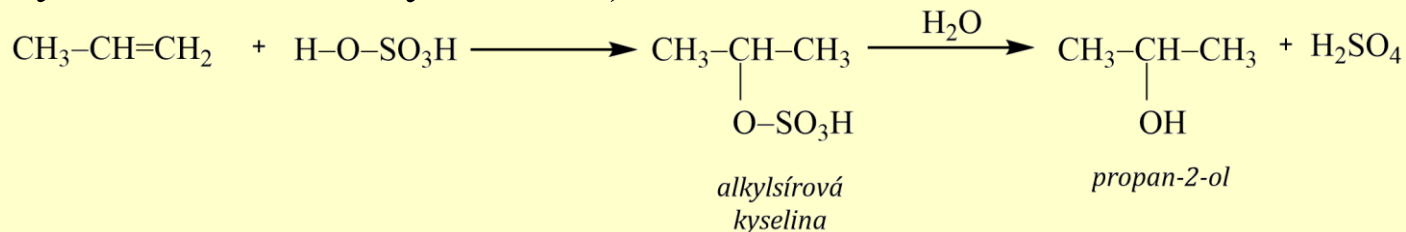


*1,2-dichlorpropan*

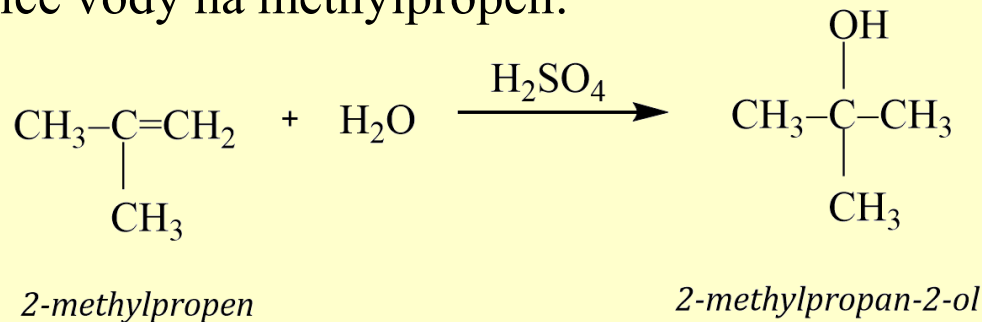
Reakce alkenů s chlorem nebo bromem probíhá velmi snadno, zato adici jodu na dvojnou vazbu obvykle nelze uskutečnit. Fluor lze na dvojnou vazbu adovat, ale vzhledem k jeho značné reaktivnosti je nutné reakci provádět za speciálních podmínek.

# Adice vody - hydratace

- Probíhá podle Markovnikovova pravidla, z alkenů při ní vznikají alkoholy. Elektrofilní částí činidla je  $\text{OH}^-$ . Adice vody probíhá pouze za přítomnosti minerálních kyselin ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), přičemž nejprve dochází k adici kyseliny sírové a následně k hydrolyze vzniklé kyseliny alkylsírové (esteru kys. sírové).



- Reakce probíhá podle Markovnikovova pravidla, což lze demonstrovat na příkladu adice vody na methylpropen:





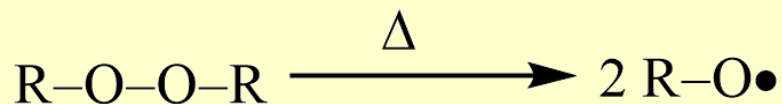
## 2. Adice radikálová ( $A_R$ )

- Podobně jako při radikálové substituci u alkanů i zde reakce vyžaduje iniciaci ultrafialovým zářením nebo vhodným radikálovým iniciátorem. Dvojná vazba u alkenů je reaktivnější než jednoduchá vazba u alkanů, proto probíhá radikálová adice již za mírnějších podmínek. Při dostatečné opatrnosti tak nedochází ke konkurenční radikálové substituci na vazbách C-H.
- Radikál, který také může reagovat s  $\pi$ -elektrony dvojně vazby, vzniká homolytickým štěpením kovalentní vazby v molekule činidla (iniciované buď UV-zářením, nebo organickými peroxidy).
- **V tomto směru má mimořádné postavení bromovodík, který lze dobře homolyticky štěpit. Ostatní halogenovodíky se radikálově neadují.**

## 2. Adice radikálová ( $A_R$ )

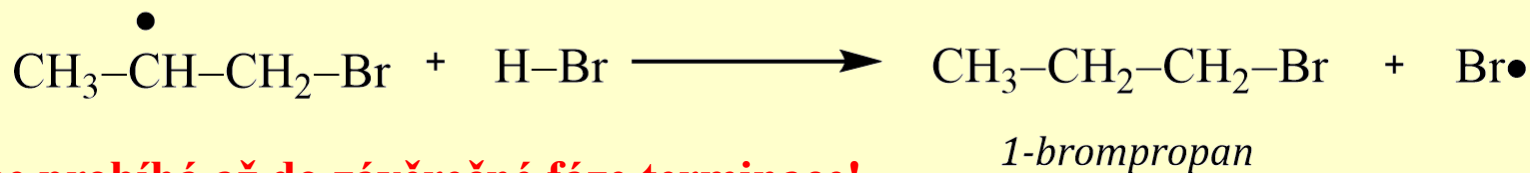
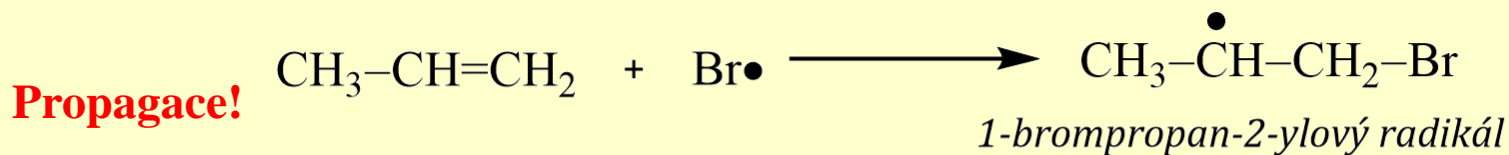
- Radikálová adice bromovodíku probíhá proti Markovnikovovu pravidlu. Tato reakce se nazývá Kharaschova adice.
- K iniciaci reakce se nejčastěji používají organické peroxidy, které zajišťující vznik bromového radikálu, který se následně aduje vždy na méně substituovaný uhlíkový atom dvojné vazby, protože vzniká stabilnější radikál (sekundární, terciární).

**Iniciace!**



## 2. Adice radikálová ( $A_R$ )

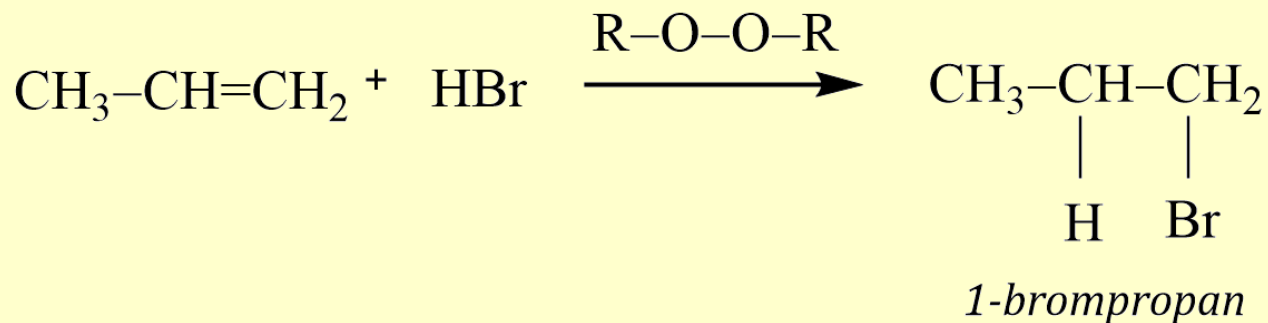
- Radikál bromu  $\text{Br}\bullet$  reaguje s alkenem, u něhož napadá místo s největší elektronovou hustotou a aduje je proti Markovnikovovu pravidlu, výsledkem je 1-brompropan-2-yllový radikál.
- Tento radikál pak reaguje v dalším kroku s bromovodíkem za vzniku produktu a bromového radikálu.



**Reakce probíhá až do závěrečné fáze terminace!**

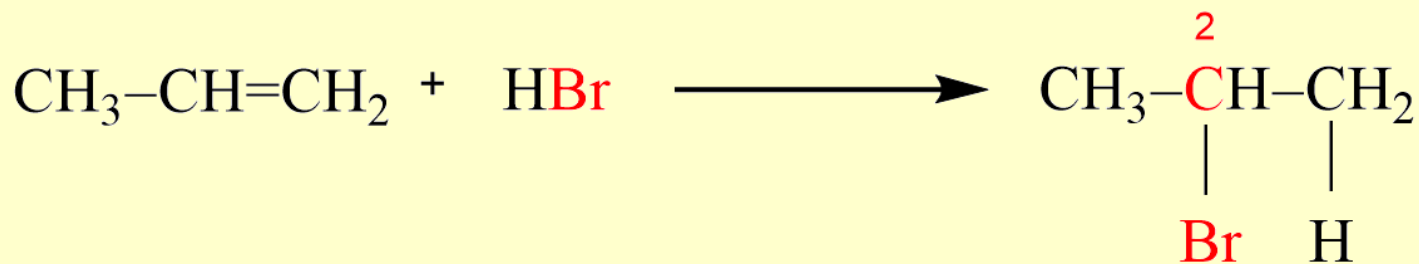
# Radikálová adice HBr

- Radikálová adice bromovodíku probíhá proti Markovnikovovu pravidlu. Tato reakce se nazývá Kharaschova adice.
- Produktem radikálové adice HBr na propen je proto 1-brompropan.



# Elektrofilní adice HBr

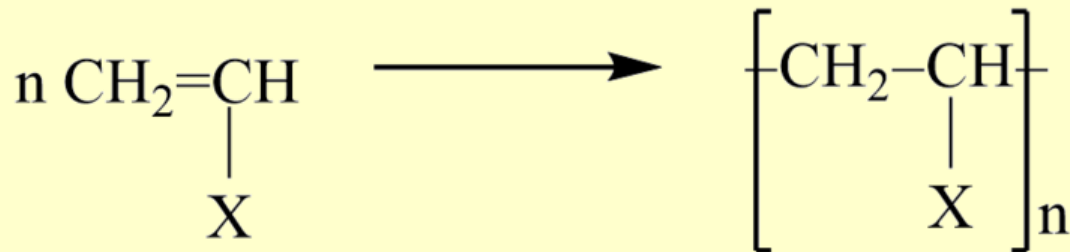
- Provádíme-li adici bromovodíku v nepřítomnosti jakéhokoliv iniciátoru, probíhá reakce mechanismem elektrofilním, a produktem je proto 2-bromopropan.



*2-bromopropan*

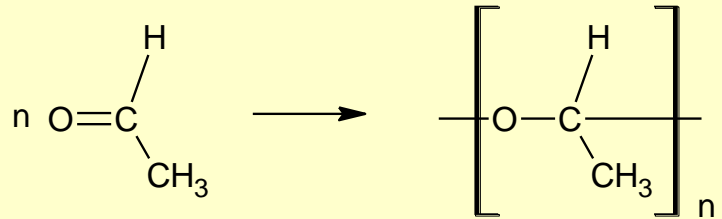
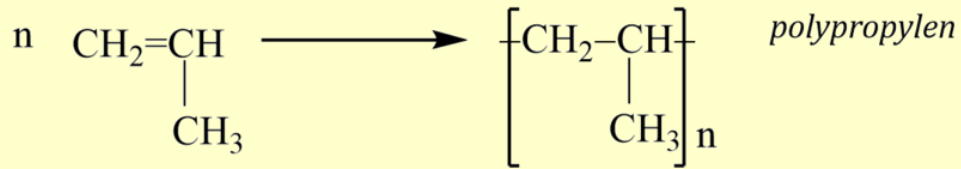
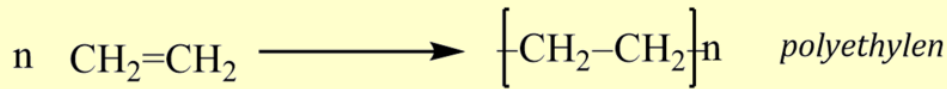
# Polymerace

- Při této reakci dochází k řetězové adici mnoha molekul monomerů. Polymerace je velmi důležitou průmyslovou reakcí, která slouží k výrobě mnoha polymerů se širokým využitím.
- Obecně lze polymeraci znázornit schématem:



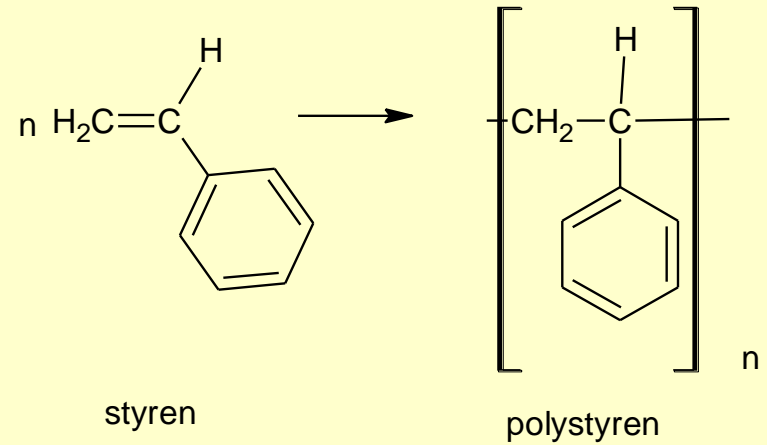
*X = H, alkyl, aryl nebo jiný  
atom nebo skupina*

# Polymerace



acetaldehyd

polyacetaleddehyd



## 2) Radikálová substituce ( $S_R$ )

- Při radikálové substituci dochází k **nahrazení (substituci) vodíku za radikál** jiného prvku či skupinu atomů. Probíhá za vyšších teplot nebo vlivem UV záření, aby mohlo dojít k homolytickému zániku vazeb.
- Výsledkem těchto reakcí je směs různých produktů.
- V praxi nejčastěji prováděné radikálové substituce alkanů jsou **halogenace, nitrace, sulfochlorace a oxidace.**

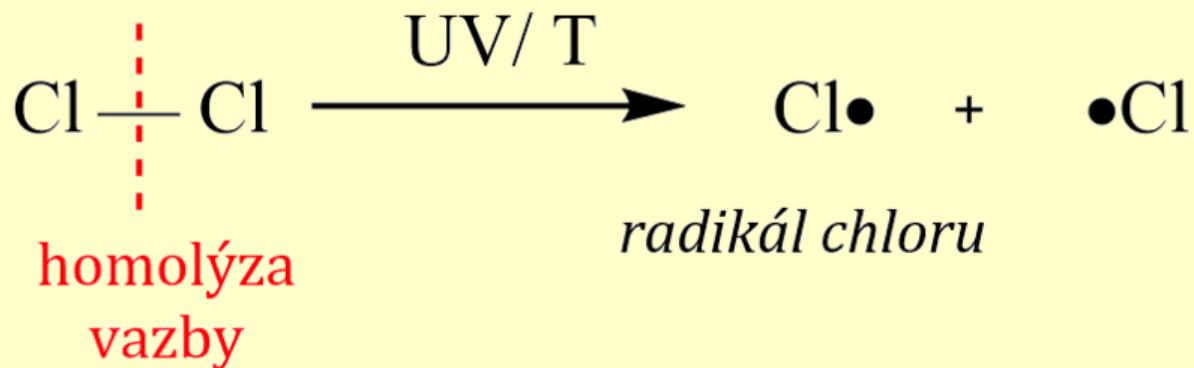


# A) Halogenace

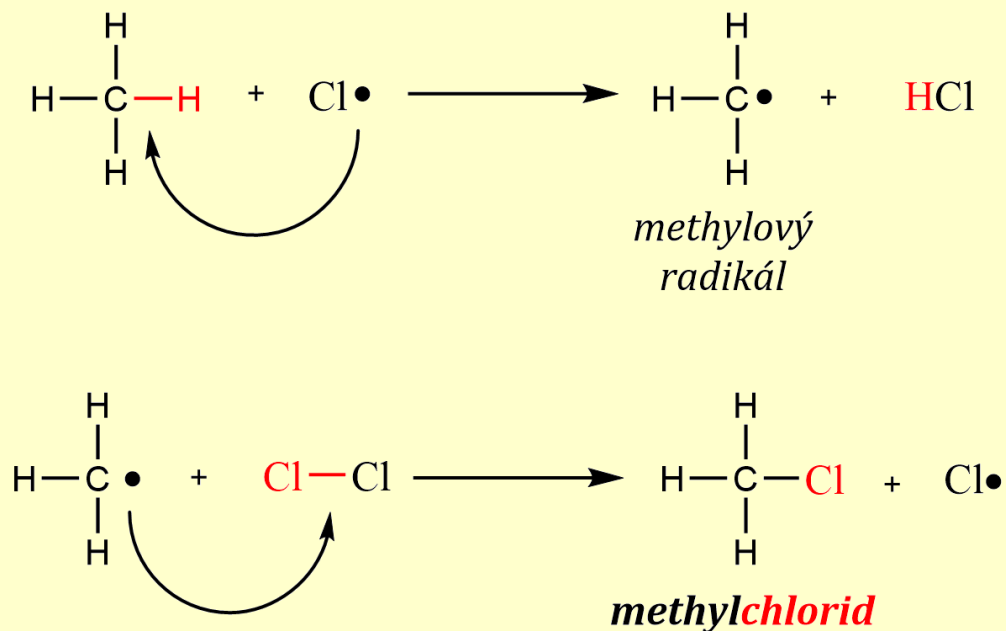
- náhrada jednoho nebo více vodíkových atomů (podle podmínek, za kterých reakce probíhá) v molekulách alkanů atomy halogenů. Aktivační energie nutná k vyvolání (= zahájení) reakce se reaktantům dodává buď v podobě ultrafialového záření, nebo tepla (cca teplota 250–400 °C).
- Reaktivita halogenů k alkanům klesá v řadě:  $F > Cl > Br > I$ . Tato reakce je v praxi proveditelná pouze pro **chlor a brom**.
- Fluorace je totiž natolik exotermní, že ji bez speciálních opatření nelze provést.
- Jodace je také prakticky neproveditelná, důvody pro to jsou ale opačné. První a rozhodující krok jodace je silně endotermní, a použijeme-li takové reakční podmínky, aby přesto probíhala, produkty jsou již za těchto podmínek nestabilní.
- Radikálová substituce má z hlediska reakčního mechanismu poměrně složitý průběh. Lze ji rozdělit do tří po sobě následujících fází:  
**zahájení (= iniciace), šíření (= propagace) a zakončení (= terminace).**

## a) iniciace = zahájení

- V této fázi dochází k homolytickému rozštěpení chemické vazby v molekule halogenu - chloru (halogen v reakci vystupuje jako **činidlo**, alkan je **substrát**) působením energie ultrafialového záření nebo tepla za vzniku dvou radikálů chloru:



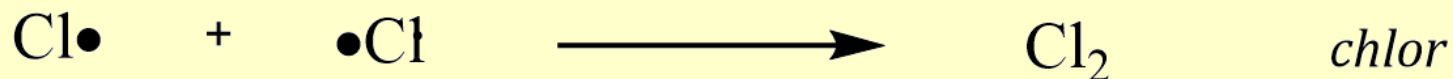
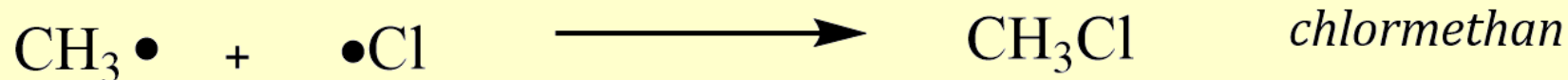
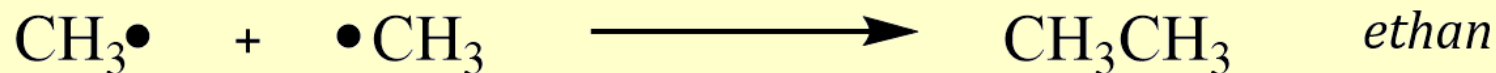
## b) propagace = šíření



- V této fázi reakce narazí jeden ze dvou vzniklých radikálů chloru do molekuly methanu a způsobí homolýzu vazby mezi atomem uhlíku a vodíku. Výsledkem je alkylový (methylový) radikál a molekula chlorovodíku. Methylový radikál ihned napadá další nedisociované molekuly chloru a vzniká chlormethan a chlorový radikál. Chlorový radikál opět vstupuje do reakce, takže na jeden iniciační krok proběhne velké množství propagačních cyklů. Říkáme, že jde o řetězovou reakci.

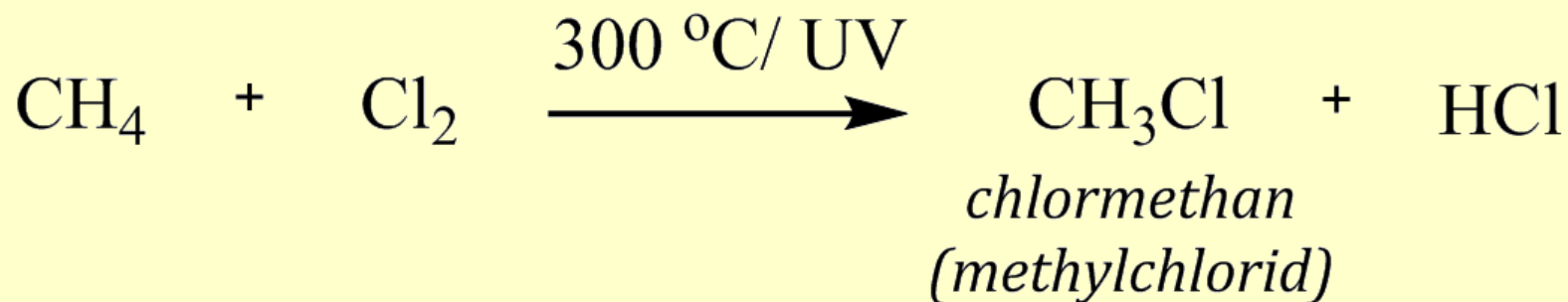
## c) terminace = zakončení

- Celá reakce je zakončena sloučením zbylých radikálů v reakční směsi:



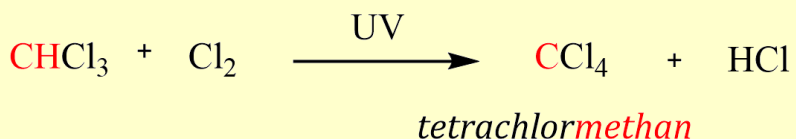
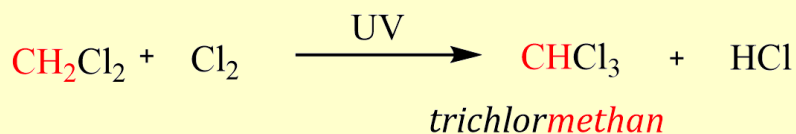
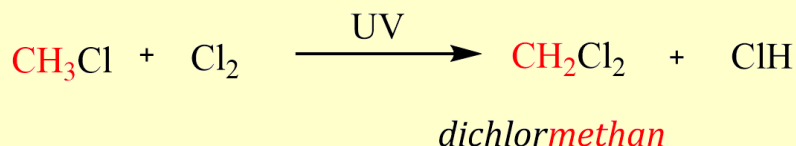
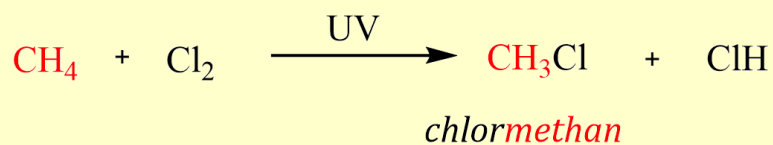
# Chlorace methanu

- Souhrnně lze chloraci methanu zapsat chemickou rovnicí:



- Všechny tyto kroky jsou zapsány pro chloraci methanu do prvního stupně. Produktem reakce je chlormethan. Ten má ještě další tři atomy vodíku, které rovněž mohou být nahrazeny chlorem za vzniku dichlormethanu, trichlormethanu, až tetrachlormethanu.

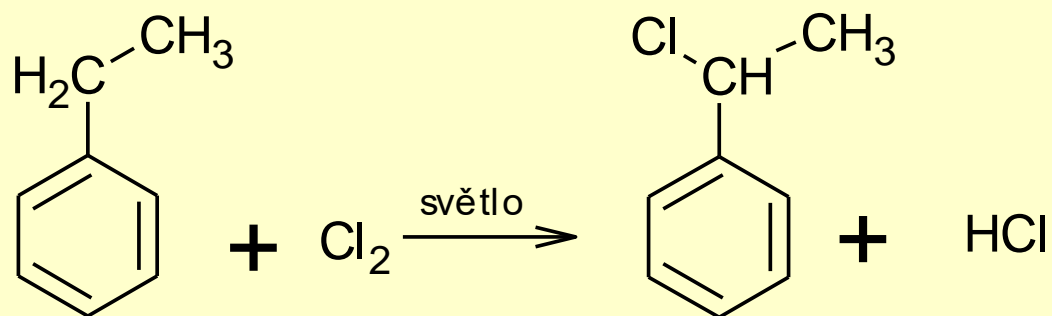
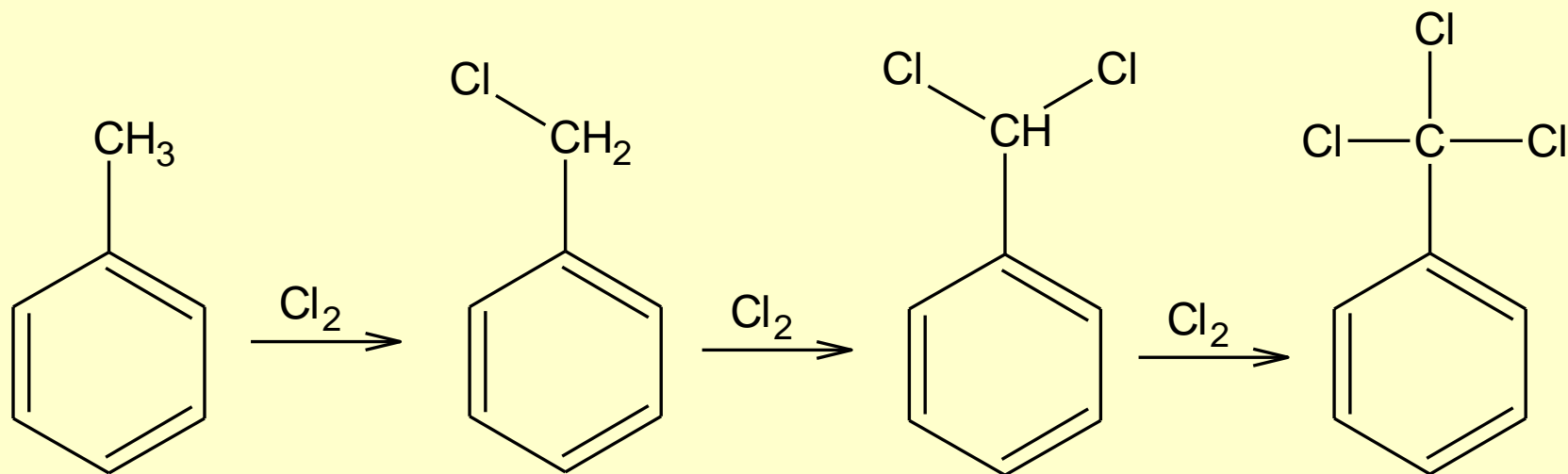
# Chlorace methanu:



Všechny tyto kroky jsou zapsány pro chloraci methanu do prvního stupně. Produktem reakce je chlormethan. Ten má ještě další tři atomy vodíku, které rovněž mohou být nahrazeny chlorem za vzniku dichlormethanu, trichlormethanu, až tetrachlormethanu.

Z uvedeného tedy plyne, že chlorace methanu probíhá až do čtvrtého stupně. Ke vzniku této směsi dochází vždy i při použití poměru 1 molu alkanu na jeden mol halogenu. Poměr jednotlivých produktů lze do jisté míry ovlivnit volbou poměru alkan : halogen. Vzniklá směs produktů se dělí destilačně.

# Chlorace alkylaromátu

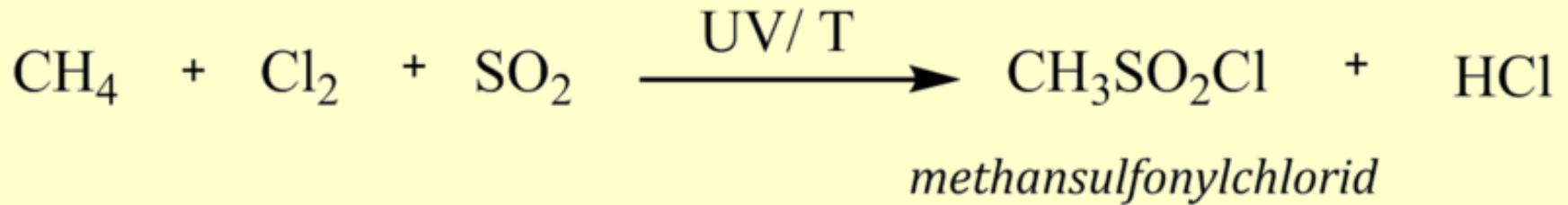


## B) Sulfochlorace

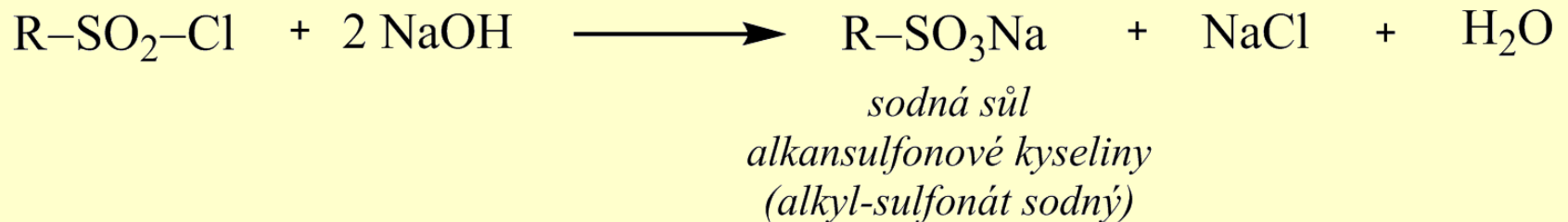
- **Sulfochlorací** dochází k náhradě vodíku **sulfochloridovou** skupinou  **$-\text{SO}_2\text{Cl}$** .
- Při této reakci se alkany nechají reagovat se sulfurylchloridem ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), ale častěji se **směsí oxidu siřičitého a chloru**.
- Využívá se schopnosti alkylového radikálu reagovat s neutrální molekulou za vzniku složitějšího radikálu – **alkansulfonylového**, který je základem pro syntézu složitějších sloučenin. Iniciátorem reakce je opět UV záření.



## B) Sulfochlorace

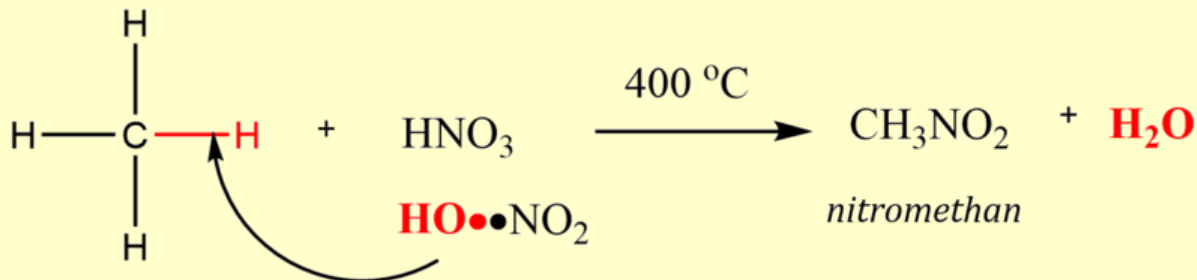


Alkany s dlouhým řetězcem poskytují **alkansulfonylchloridy**, z nichž zásaditou hydrolyzou vznikají soli alkansulfonových kyselin (alkyl-sulfonáty), které sloužily jako **detergenty (tvrdé detergenty)**.

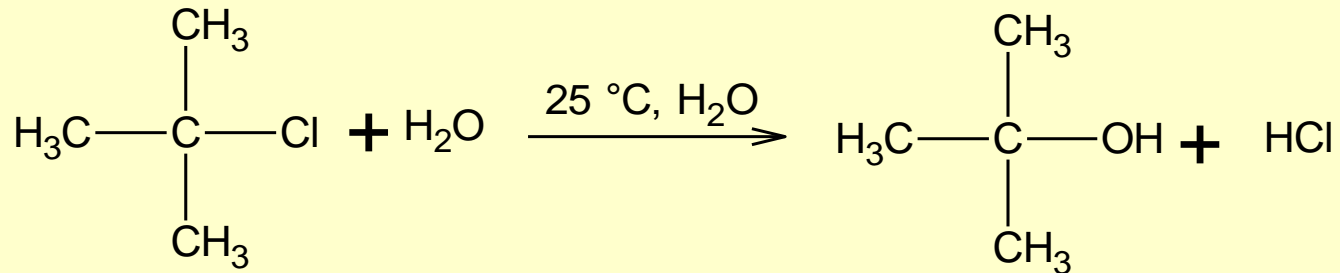


# C) Nitrace

- **Nitrací dochází k náhradě vodíku nitroskupinou  $-\text{NO}_2$  .**
- **K nitraci se používají oxidy dusíku ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) nebo zředěná kyselina dusičná.**
- **Při radikálové nitraci je průběh reakce složitější v závislosti na činidle i podmínkách reakce. V praxi se provádí nitrace nižších alkanů, nejčastěji methanu, jehož nitrací se získává nitromethan, který se používá jako rozpouštědlo i palivo do speciálních spalovacích motorů.**



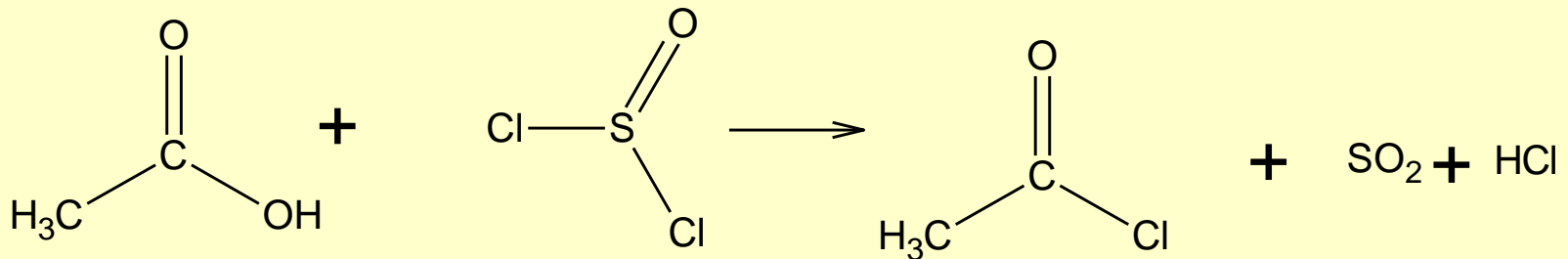
# Nukleofilní substituce



2-chlor-2-methylpropan

2-methylpropan-2-ol

- hydrolýza halogenderivátů
- na nasyceném uhlíku



k. octová

dichlorid kys. siřičité

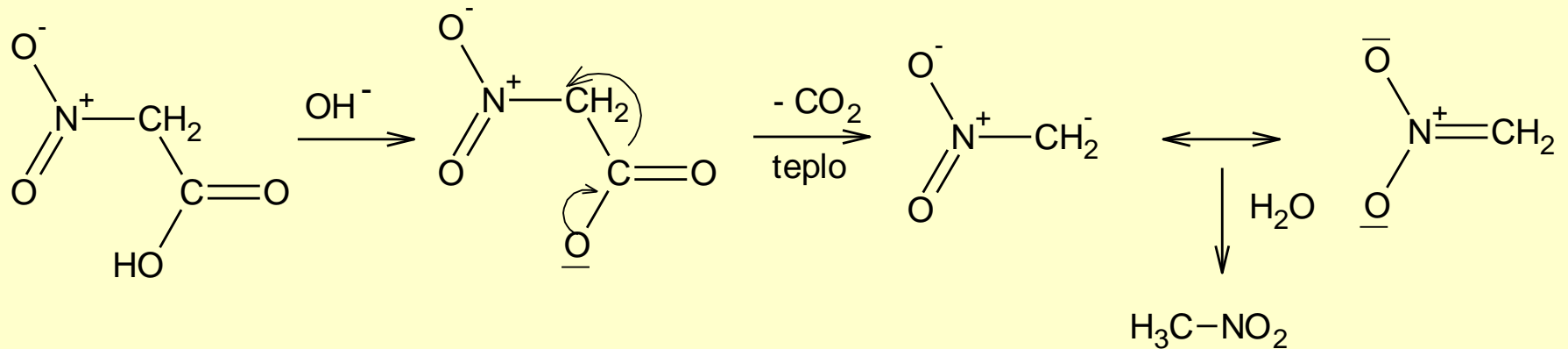
acetylchlorid

- Příprava halogenidů kys.
- Na nenasyceném uhlíku

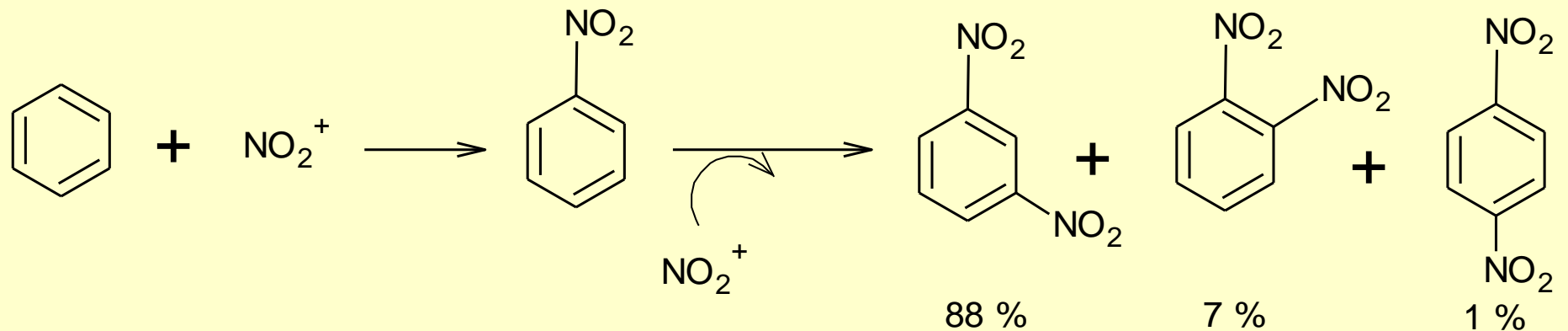
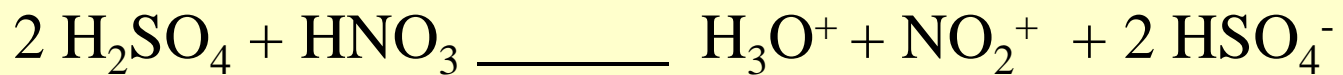
# Elektrofilní substituce

- Halogenace (chlorace, bromace)
- Nitrace
- Sulfonace
- Friedel-Craftsova alkylace (aromatické uhlovodíky alkylované)
- Friedel-Craftsova acylace (aromatické ketony)

# Elektrofilní substituce

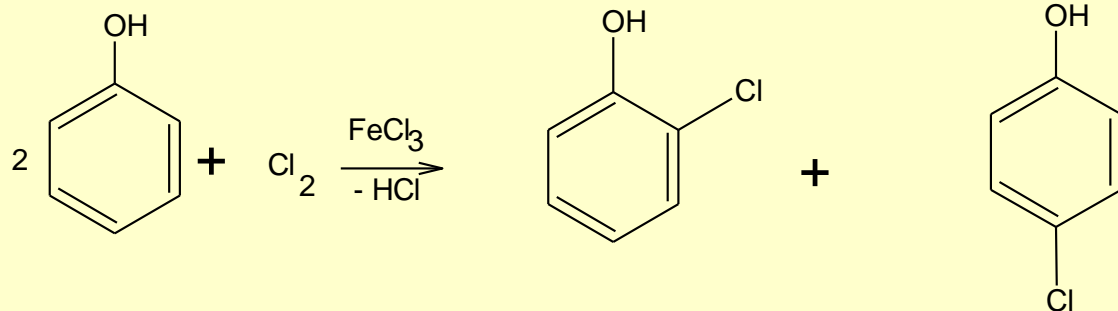


- Nasyc. C - nitroskupina odčerpává elektrony – dojde k dekarboxylaci



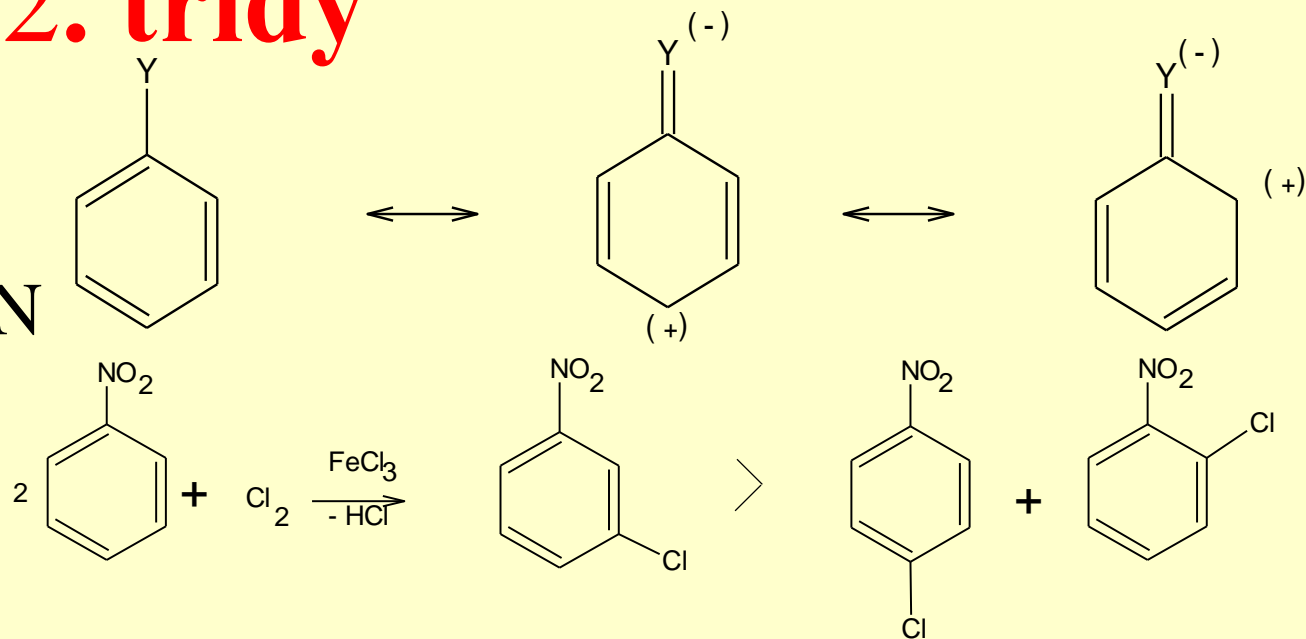
# substituenty 1. třídy

- OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, halogeny, -CH<sub>3</sub>

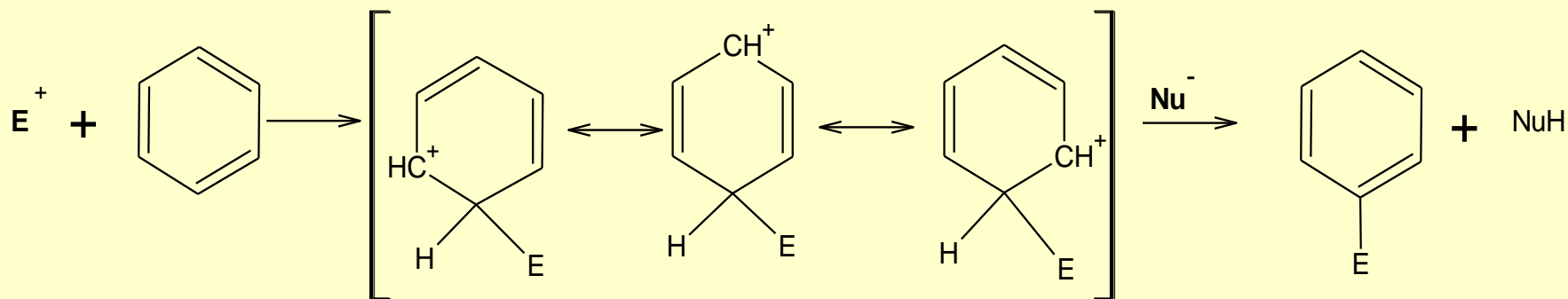


# substituenty 2. třídy

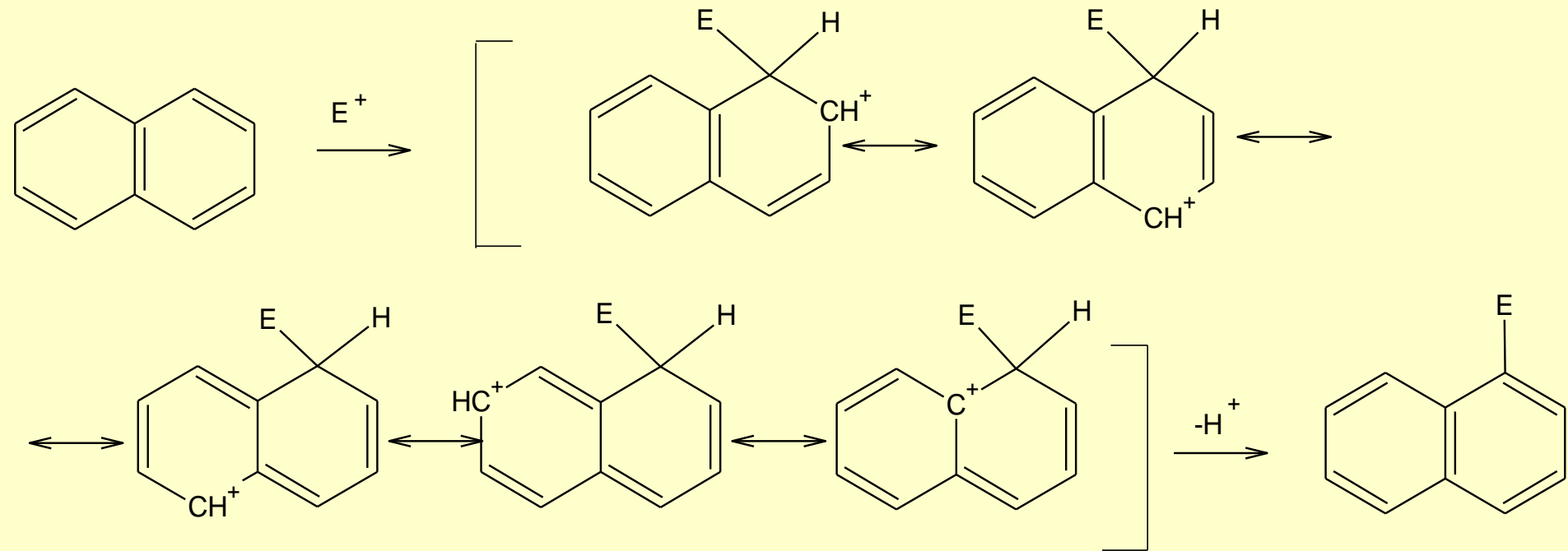
- NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -COOH, -COR, -CN



# Elektrofilní substituce aromatická



# Substituce u aromátů kondenzovaných





# Uvědomte si:

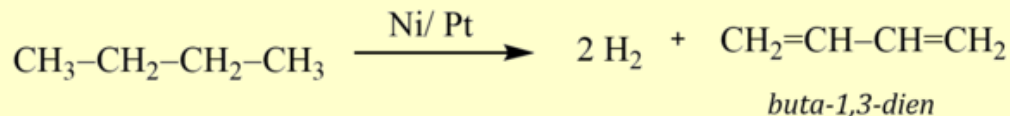
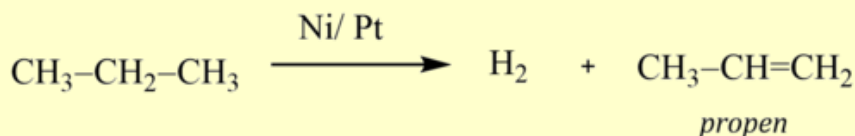
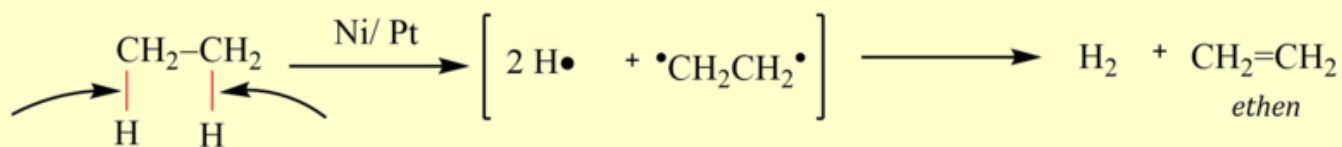
## Reakce mohou probíhat

- 1) substituce nukleofilní
  - a) na nasyceném uhlíku
  - b) na nenasyceném uhlíku
- 2) substituce elektrofilní
  - a) na nasyceném uhlíku
  - b) na nenasyceném uhlíku
- 3) substituce radikálové
  - a) na nasyceném uhlíku
  - b) na nenasyceném uhlíku
  
- 1) adice nukleofilní
- 2) adice elektrofilní
- 3) adice radikálové

# 3) Eliminační reakce

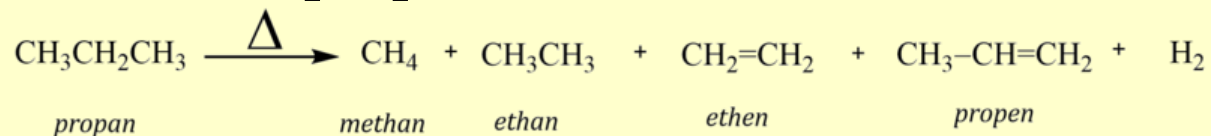
## • A) Dehydrogenace – radikálová eliminace

- Při dehydrogenaci dochází k **odtržení vodíkových atomů** ze sousedících uhlíkových atomů po homolytickém rozštěpení chemických vazeb. Probíhá za přítomnosti **dehydrogenačních katalyzátorů** (např. Ni nebo Pt) při teplotě 200–400 °C. Dehydrogenací **vznikají nenasycené uhlovodíky** (alkeny, alkadieny, alkyny atd.):



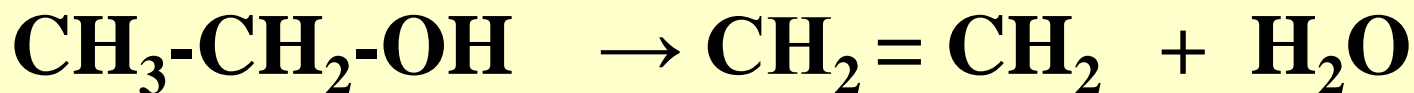
## B) Krakování alkanů

- **Tepelné krakování** (z anglického *to crack – trhat*) je odborný název pro **pyrolýzu** uhlovodíků. Jedná se o krátkodobé zahřívání uhlovodíků za nepřístupu vzduchu na 400–600 °C. Při vysokých teplotách dochází k odštěpování vodíku, trhání uhlíkových řetězců a následné rekombinaci (izomeraci) vzniklých radikálů. Celý proces má tedy radikálový průběh, protože dochází k homolytickému štěpení vazeb C-C a C-H alkanů.
- Hlavními produkty krakování jsou tak nižší a rozvětvené nasycené uhlovodíky a alkeny. Tímto způsobem se zpracovávají výševroucí podíly frakční destilace ropy s cílem vyrobit kvalitní **benzíny**.
- **Př. krakování propanu:**



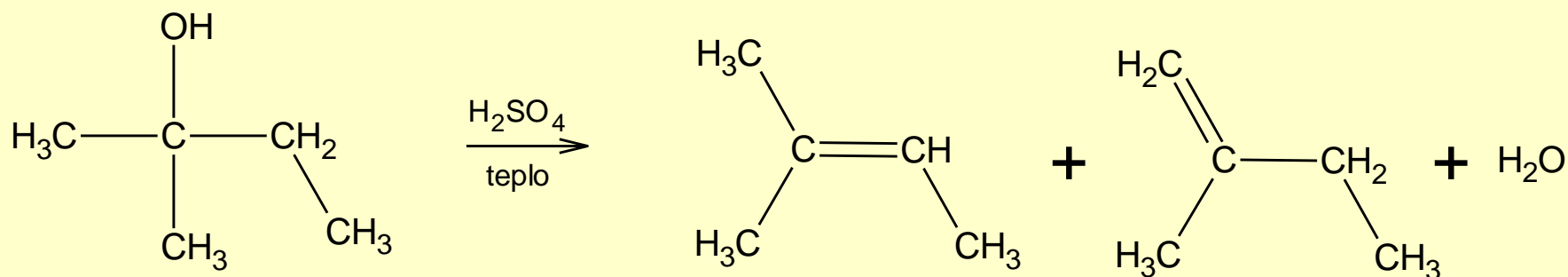
# C) Eliminační dehydrace

- **Odštěpením vody** z alkoholu vzniká **alken**, např. dehydratací ethanolu vzniká ethen:



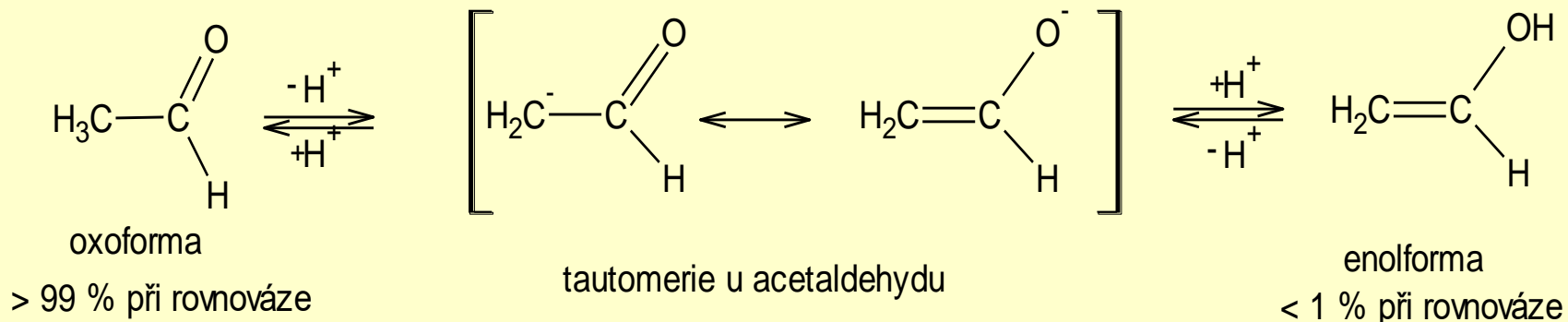
Při eliminaci ze sekundárních a terciárních se odštěpuje – OH skupina s vodíkem toho C, který má nejmenší počet H -atomů, získává se hlavně nejvíce alkylovaný alken – Zajcevovo pravidlo (jakoby Markovnikovo pravidlo opačně).

# Eliminace



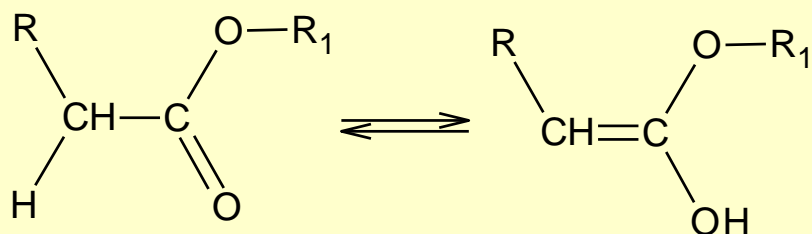
Příkladem eliminační reakce probíhající v kyselém prostředí (často je používána kyselina sírová) je dehydratace alkoholů.

## 4) Přesmyk

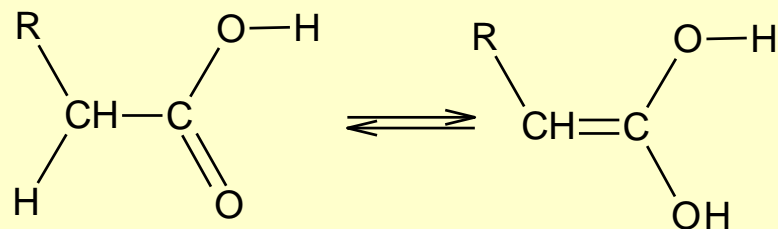


Tautomerii lze pozorovat u mnoha typů organických sloučenin. Mezi takové sloučeniny patří aldehydy, ketony, estery, karboxylové kyseliny a heterocyklické systémy aromatického charakteru s dusíkem jako heteroatomem.

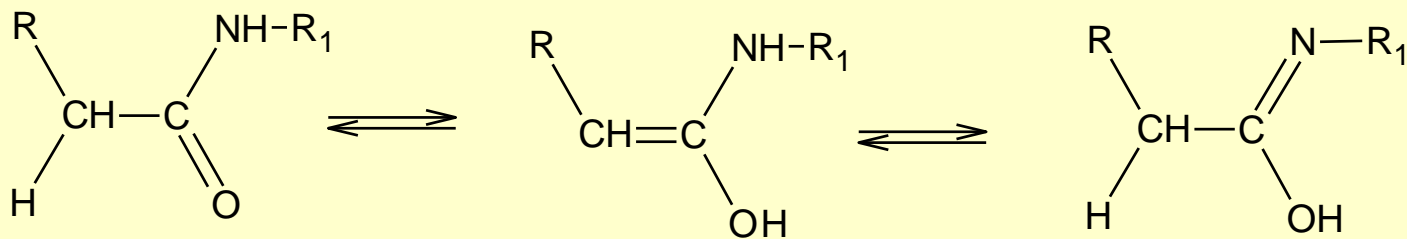
# 4) Tautomerní přesmyk



tautomerie u esterů



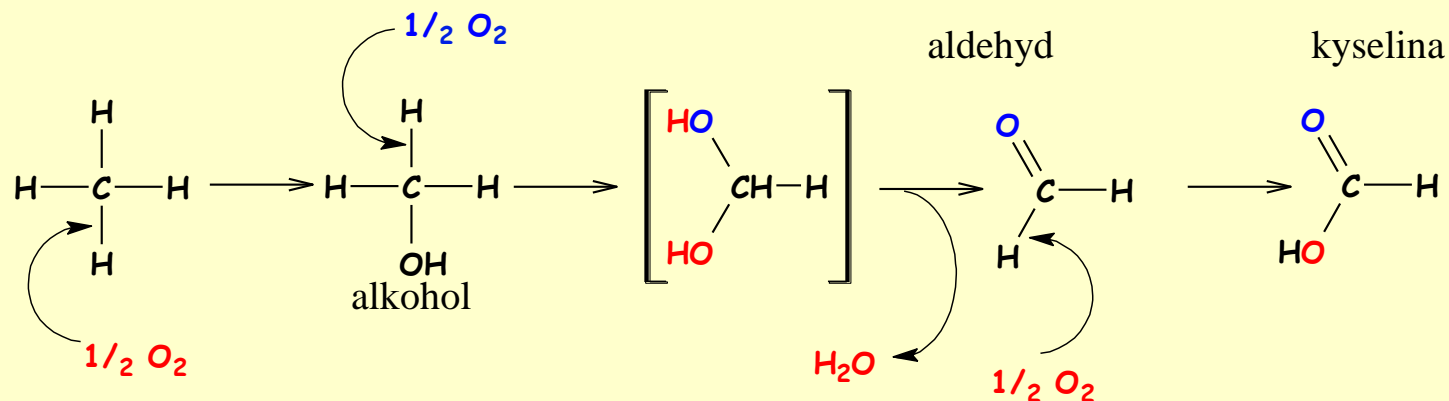
tautomerie u kyselin



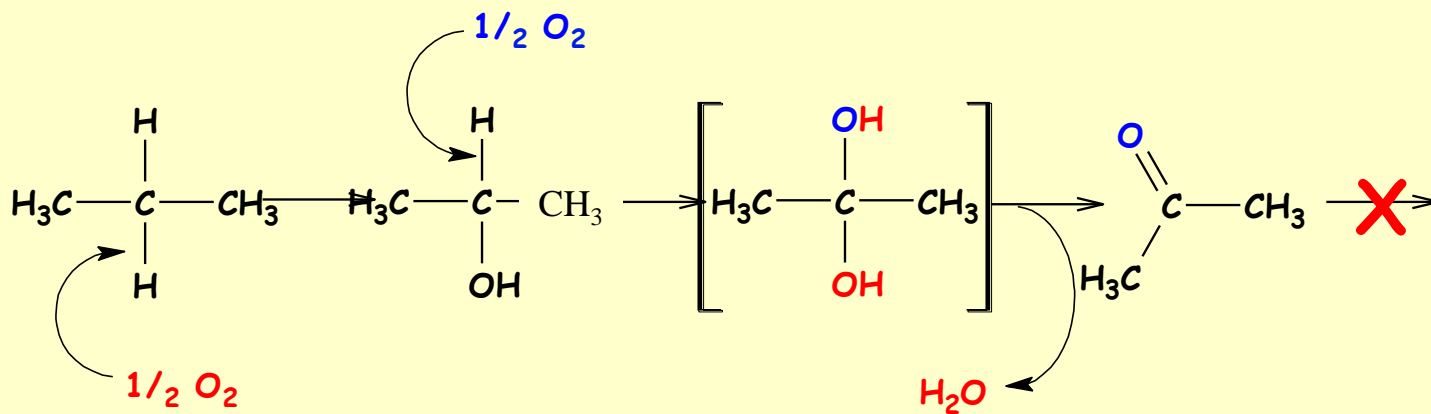
tautomerie u amidů

# Oxidačně redukční děje u org. látek

- Oxidace uhlíkatého řetězce - krajní uhlík - primární



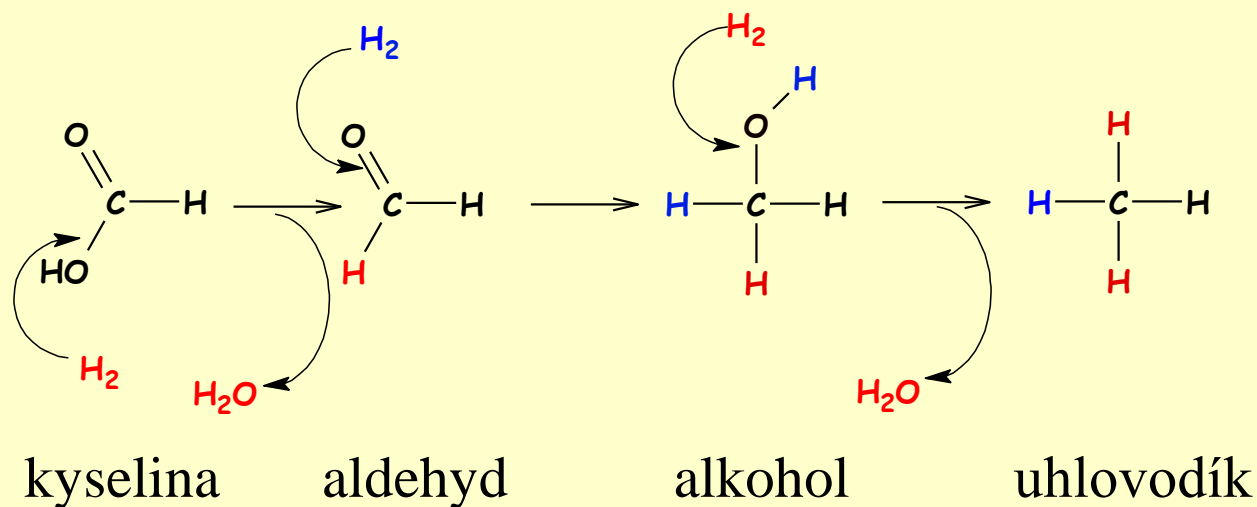
- sekundární uhlík





# Oxidačně redukční děje u org. látek

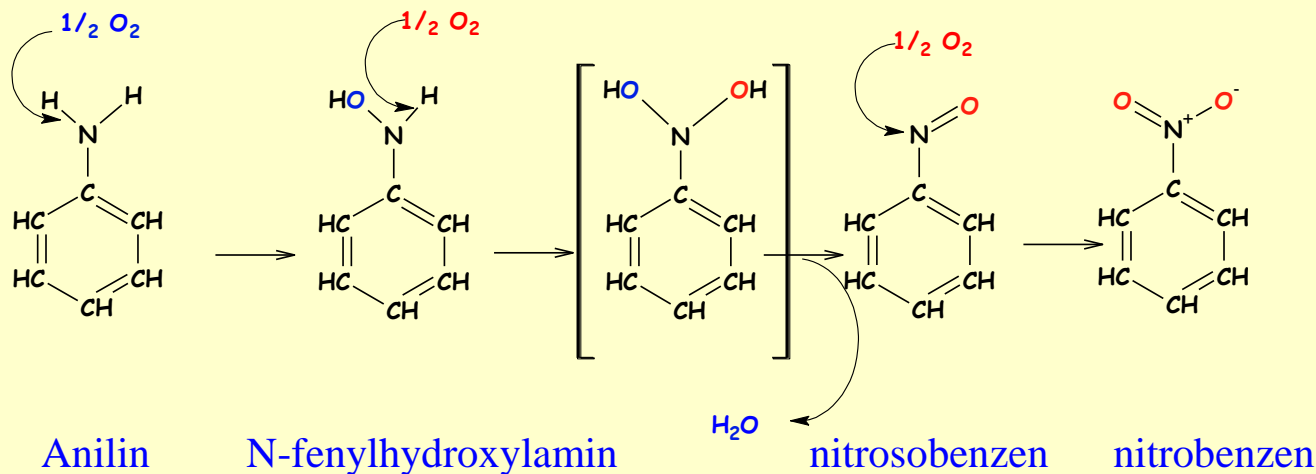
- Redukce uhlíkatého řetězce - krajní uhlík – primární



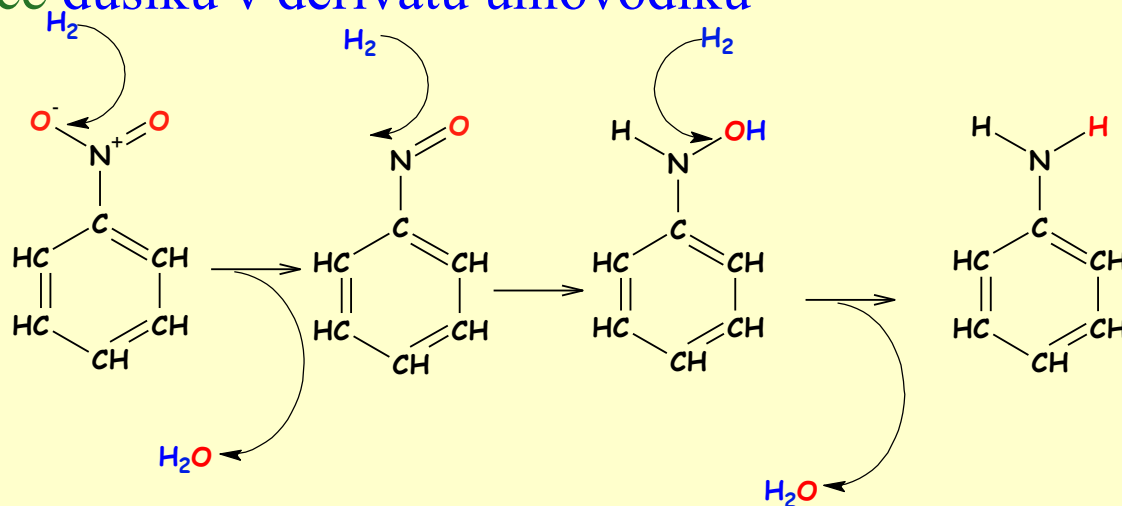
Redukce i oxidace probíhá přímo na uhlíku!

# Oxidačně redukční děje u org. látek

- Oxidace dusíku v derivátu uhlovodíku

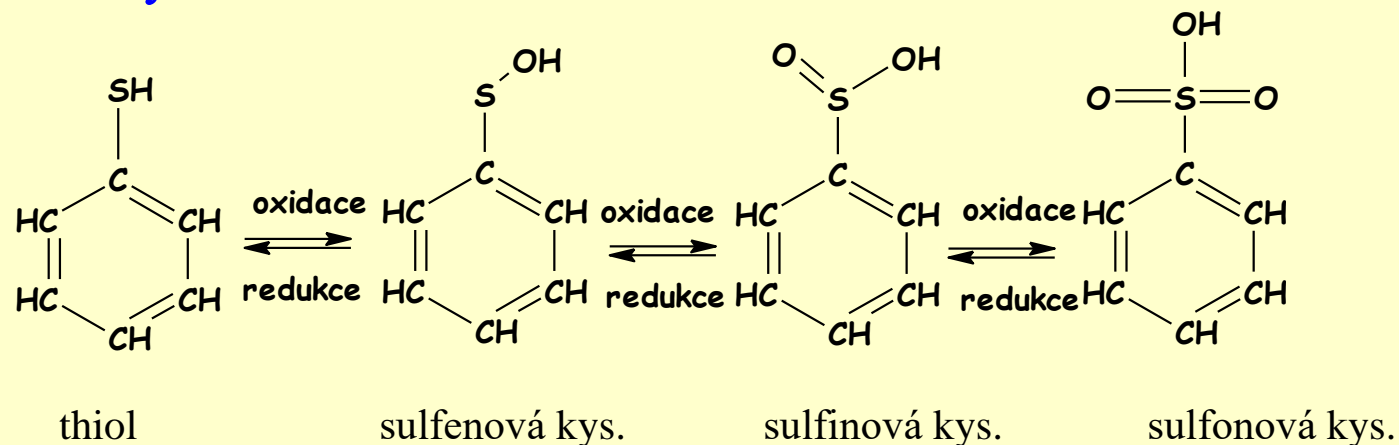


- Redukce dusíku v derivátu uhlovodíku

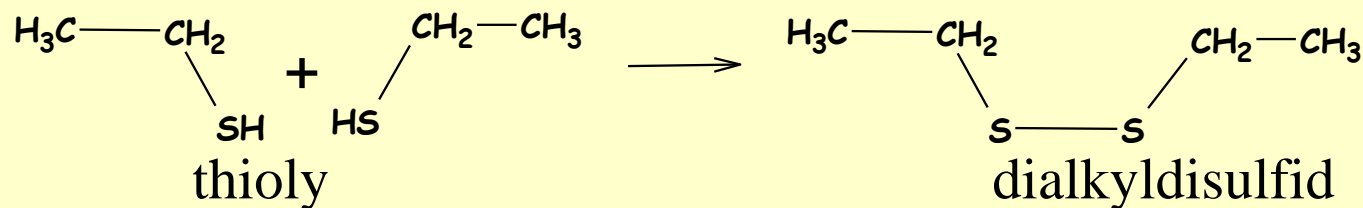


# Oxidačně redukční děje u org. látek

- Oxidace síry v uhlíkatém řetězci - razantní



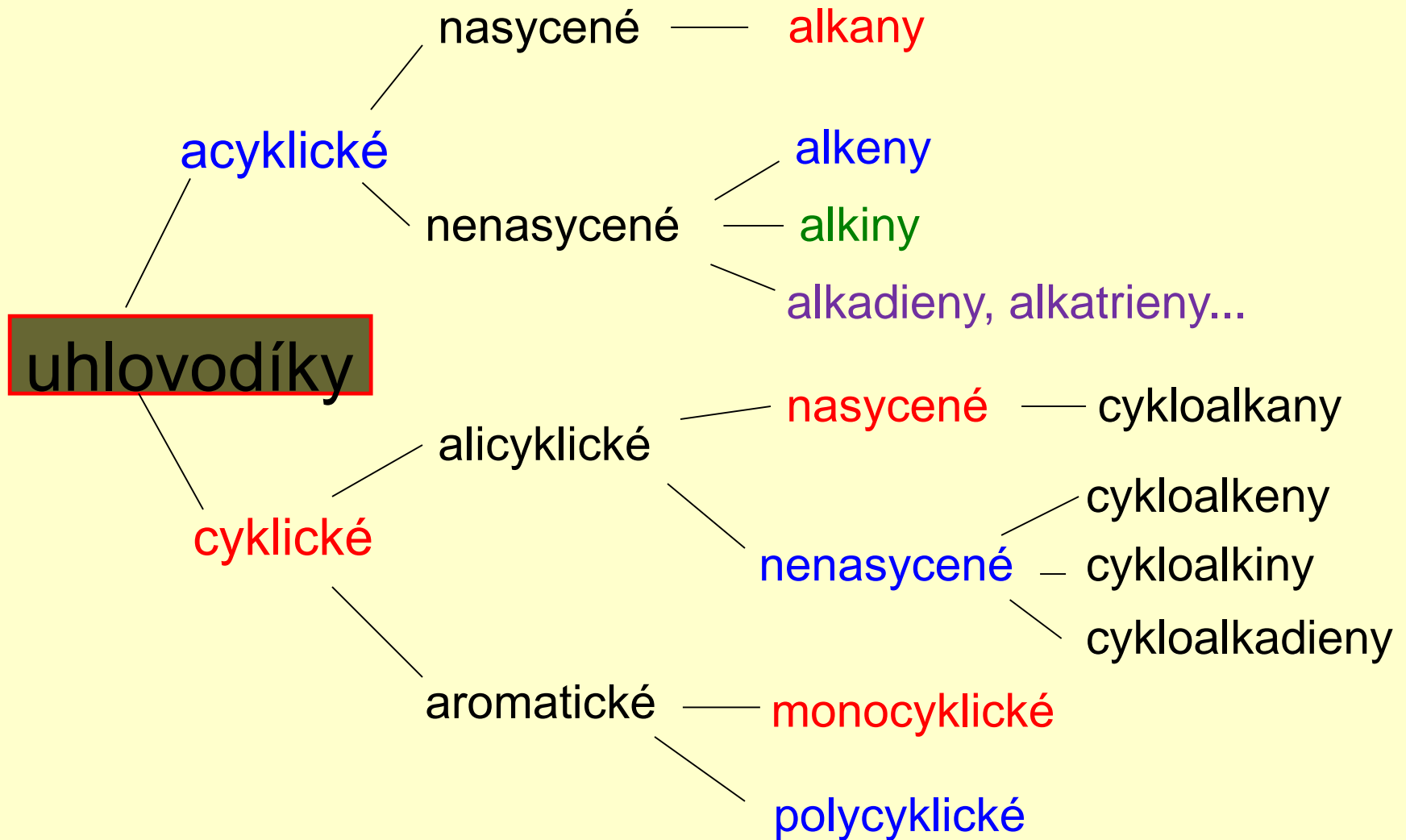
- Oxidace síry v uhlíkatém řetězci - mírná



# Rozdělení organických sloučenin

- **Uhlovodíky** – sloučeniny, obsahující pouze **C** a **H**.
- **Deriváty uhlovodíků** – vznikají náhradou jednoho, nebo více atomů vodíku v molekule jiným atomem, nebo skupinou atomů (**funkční skupina**).
  - Obsahují prvky O, N, S, halové prvky a další

# Uhlovodíky



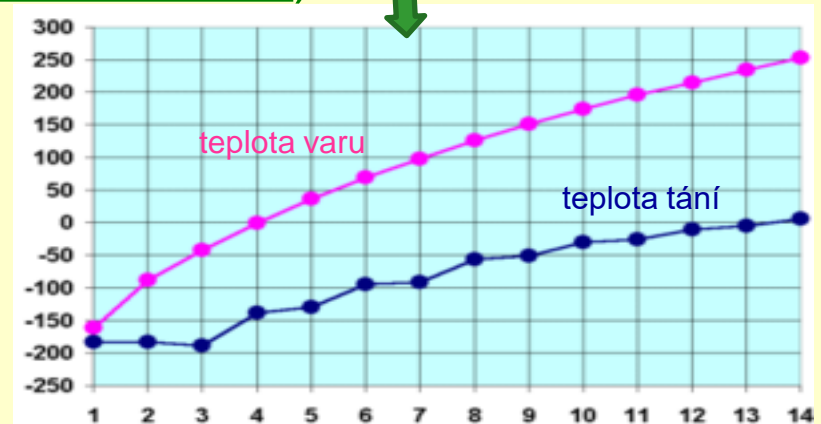
# Alkany

Nasyčené acyklické uhlovodíky -  $C_nH_{2n+2}$ .

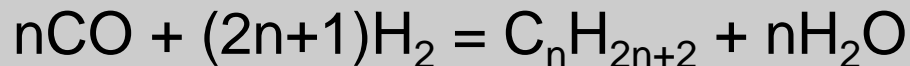
Látka	Sumární vzorec	Skupenství
methan	$CH_4$	plynné
ethan	$C_2H_6$	plynné
propan	$C_3H_8$	plynné
butan	$C_4H_{10}$	plynné
pentan	$C_5H_{12}$	kapalné
hexan	$C_6H_{14}$	kapalné
heptan	$C_7H_{16}$	kapalné
oktan	$C_8H_{18}$	kapalné
nonan	$C_9H_{20}$	kapalné
dekan	$C_{10}H_{22}$	kapalné

- **Výskyt** - ropa, zemní plyn
- **Vlastnosti** - bezbarvé, málo reaktivní sloučeniny o nižší hustotě než voda, jejich **teploty tání i varu vzrůstají s rostoucí molární hmotností (počtem C atomů v řetězci)**.

Jednoduché vazby **C-C** jsou stálé, k reakcím dochází na vazbách **C-H** (substituce).



- **Příprava** - tepelné krakování ropy
  - Fischer - Tropschova syntéza



- **Použití** - topné plyny (**C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>**), benzíny (**C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>**)
  - suroviny pro výrobu derivátů (ethanol, chloroform...atd.)



# Uhlovodíky

Zdrojem:

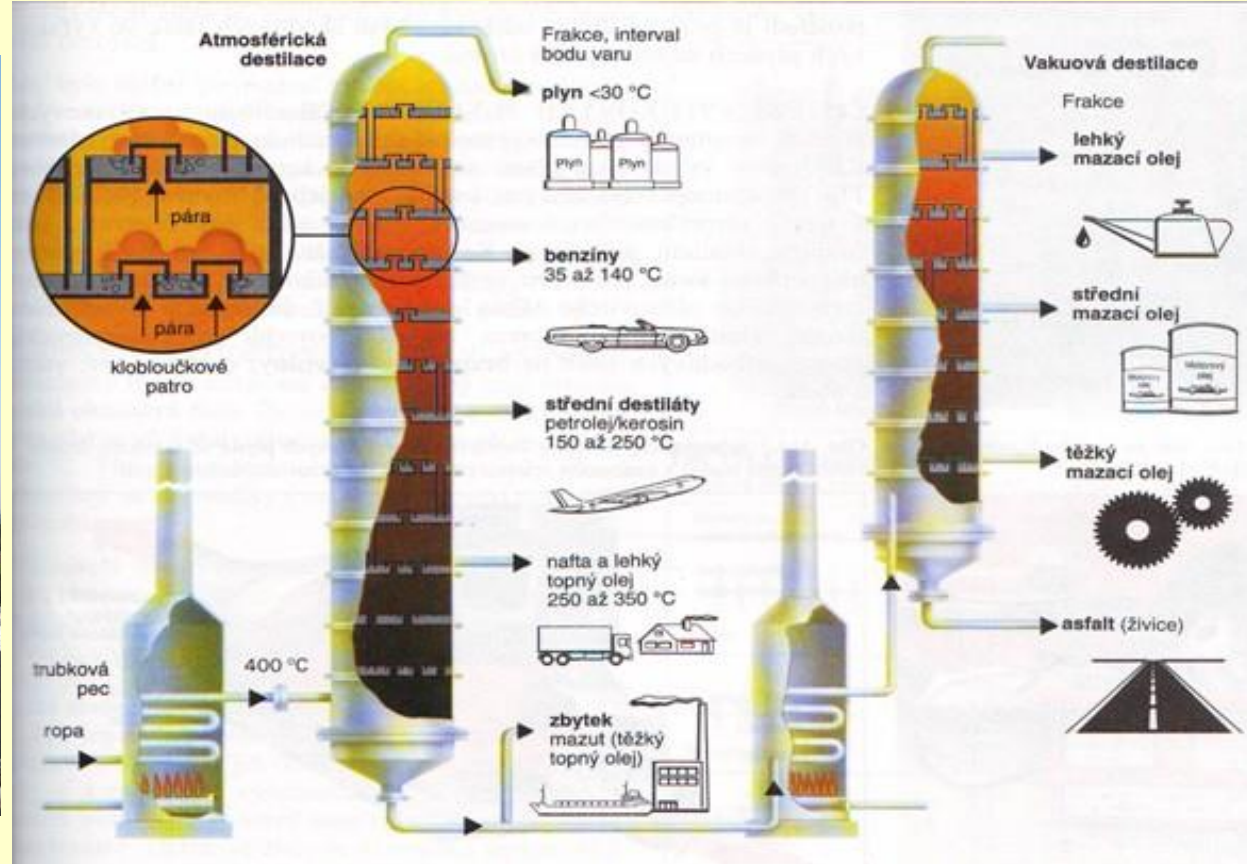
- ropa (nasycené a arenické uhlovodíky, jen stopy nenasycených)
- zemní plyn (nasycené uhlovodíky do cca 6 uhlíků)
- černouhelný dehet (arenické uhlovodíky)



# Frakční destilace ropy

Frakce (b.v.) název

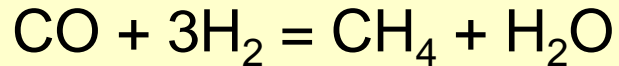
30 - 50	petrolether
40 - 70	lehký (extrakční) benzin
70 - 170	benzin
150 - 220	petrolej
150 - 270	nafta motorová
180 - 210	letecký petrolej
nad 270	oleje, motorové, s vyšším b.v. topné
nad 350	asfaltický zbytek



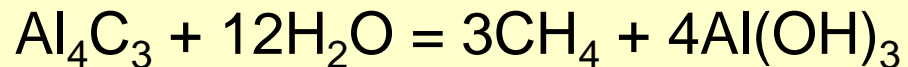
**Methan (CH<sub>4</sub>)** - nejjednodušší uhlovodík. Bezbarvý, hořlavý plyn, lehčí, než vzduch. Se vzduchem tvoří třaskavou směs již od koncentrace **cca 6% hm.**

**Výskyt** - zemní plyn, v uzavřených ložiscích černého uhlí, v tzv. „**bahenním plynu**“ (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> – uvolňuje se ze dna rybníků).

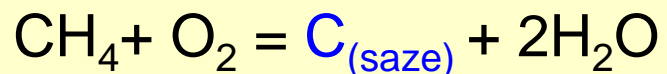
**Výroba** - průmyslově z vodního plynu.



- v laboratoři rozkladem **Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>** vodou



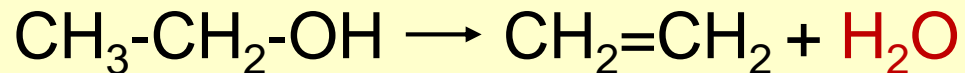
**Použití** - topný plyn, palivo pro zážehové motory, **výroba sazí.**



# Alkeny (olefiny)

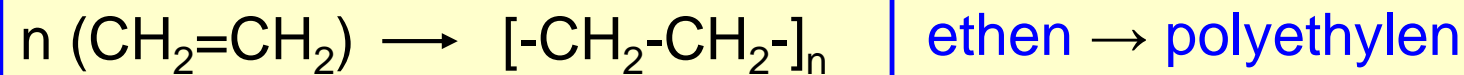
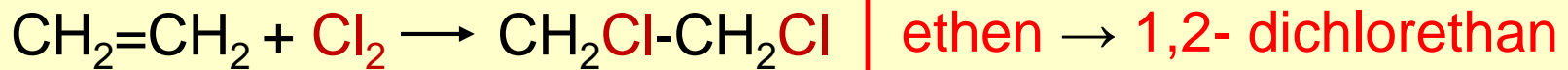
Nenasycené alifatické uhlovodíky, mající v molekule jednu dvojnou vazbu. Obecný vzorec -  $C_nH_{2n}$ .

- **Výskyt** - ropa, zemní plyn, produkty krakování a destilace organických látek.
- **Příprava** - **dehydratace** nasycených alkoholů

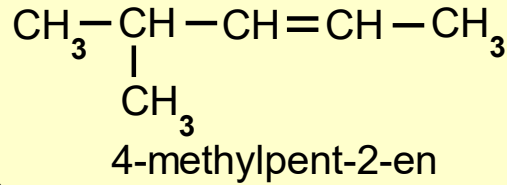
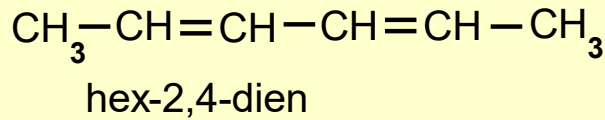
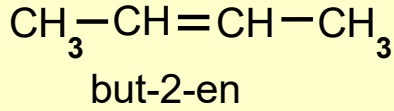


- **Vlastnosti** – z fyzikálního hlediska se podobají alkanům

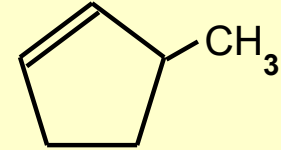
Chemické vlastnosti jsou odlišné - na dvojnou vazbu  $C=C$  dochází k reakcím **adičním** a **polymeračním**.



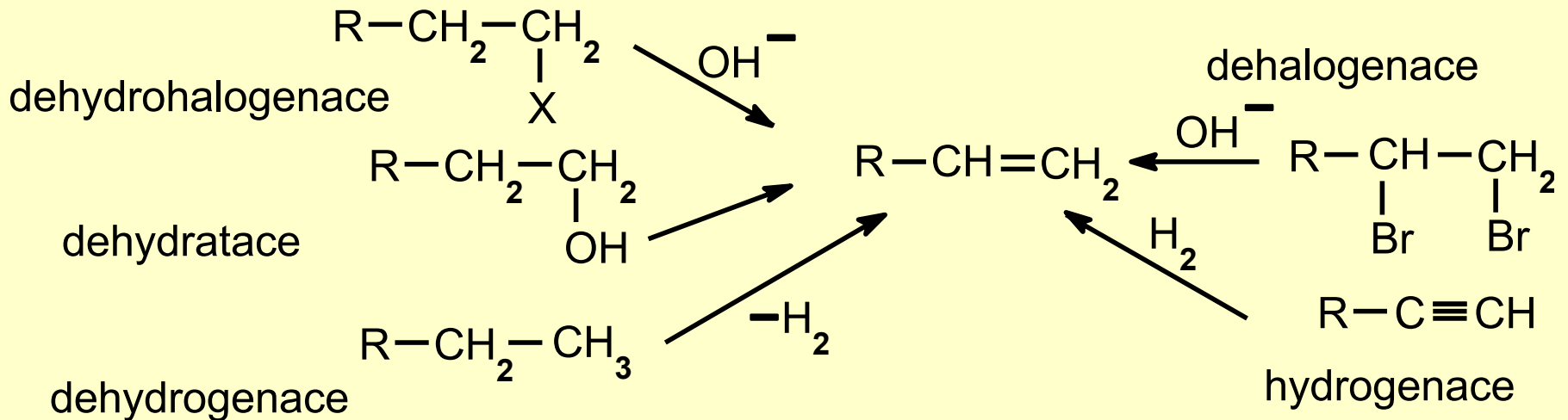
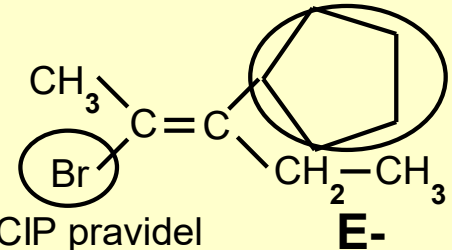
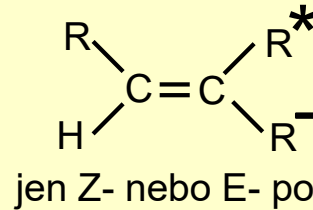
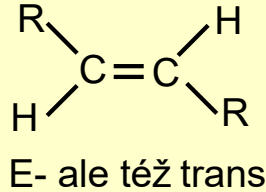
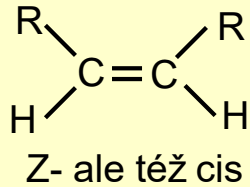
# Alkeny



(dvojná vazba má přednost před C zbytkem)



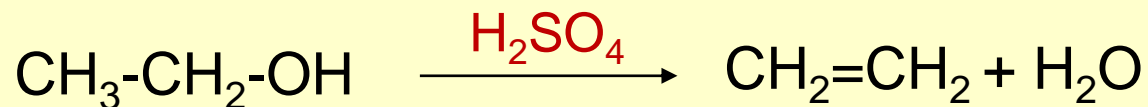
3-methylcyklopent-1-en



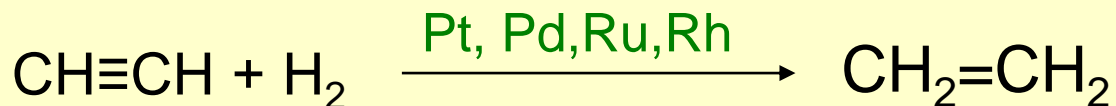
**Ethen (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)** – bezbarvý plyn, nerozpustný ve vodě, ve směsi se vzduchem výbušný.

**Výskyt** – v zemním a koksárenském plynu, v rostlinách jako **fytohormon**. Urychluje stárnutí květů, zrání plodů, opadávání listů.

**Výroba** - dehydratace ethanolu



- katalytická hydrogenace ethinu (acetylenu)



**Použití** - výroba polyethylenu, ethanolu, styrenu...

# Dieny

Nenasycené alifatické uhlovodíky se dvěma dvojnými vazbami v molekule. Obecný vzorec -  $C_nH_{2n-2}$ .

Podle vzájemné polohy dvojných vazeb v řetězci, lze rozlišit následující uspořádání:

❖ Kumulovaný systém: 1,2 - propadien ( $CH_2=C=CH_2$ )

❖ Izolovaný systém: 1,4 - pentadien - vlastnostmi podobný alkenům



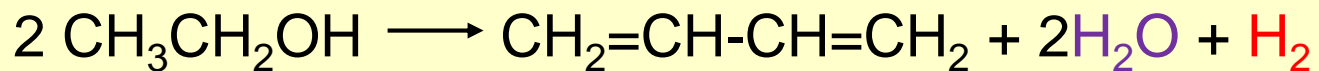
❖ Konjugovaný systém: např. 1,3 - butadien

$CH_2=CH-CH=CH_2$  - nejstabilnější systém, mající značný praktický význam.

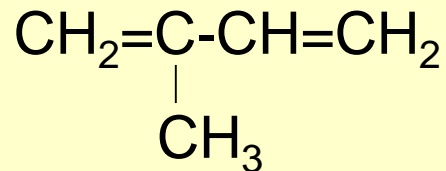
# 1,3 - butadien ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )

Je základní molekulou pro výrobu syntetických kaučuků (polymerizační reakce).

Výroba - katalytická dehydrogenace a dehydratace lihu (Lebeděv)



2-methyl-1,3 - butadien (isopren)

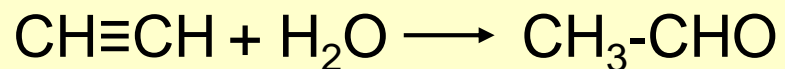


Za normálních teplot kapalný- součást výroby kaučukovníku. Základní jednotka přírodního kaučuku.

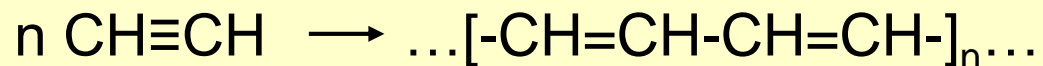
## Alkiny (acetyleny)

Nenasycené acyklické uhlovodíky, mající v molekule jednu trojnou vazbu. Obecný vzorec -  $C_nH_{2n-2}$ .

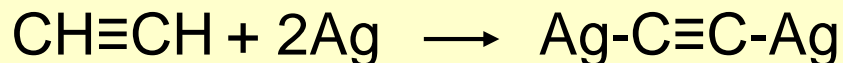
- **Vlastnosti** – podobají se alkenům, mají však vyšší body tání. Vyznačují se vysokou mírou chemické reaktivity v důsledku přítomnosti vazby  $C\equiv C$ .
- **Reakce** – **adice**, **polymerace**, **substituce (acetylidy)**.



**adice:** ethin -acetaldehyd



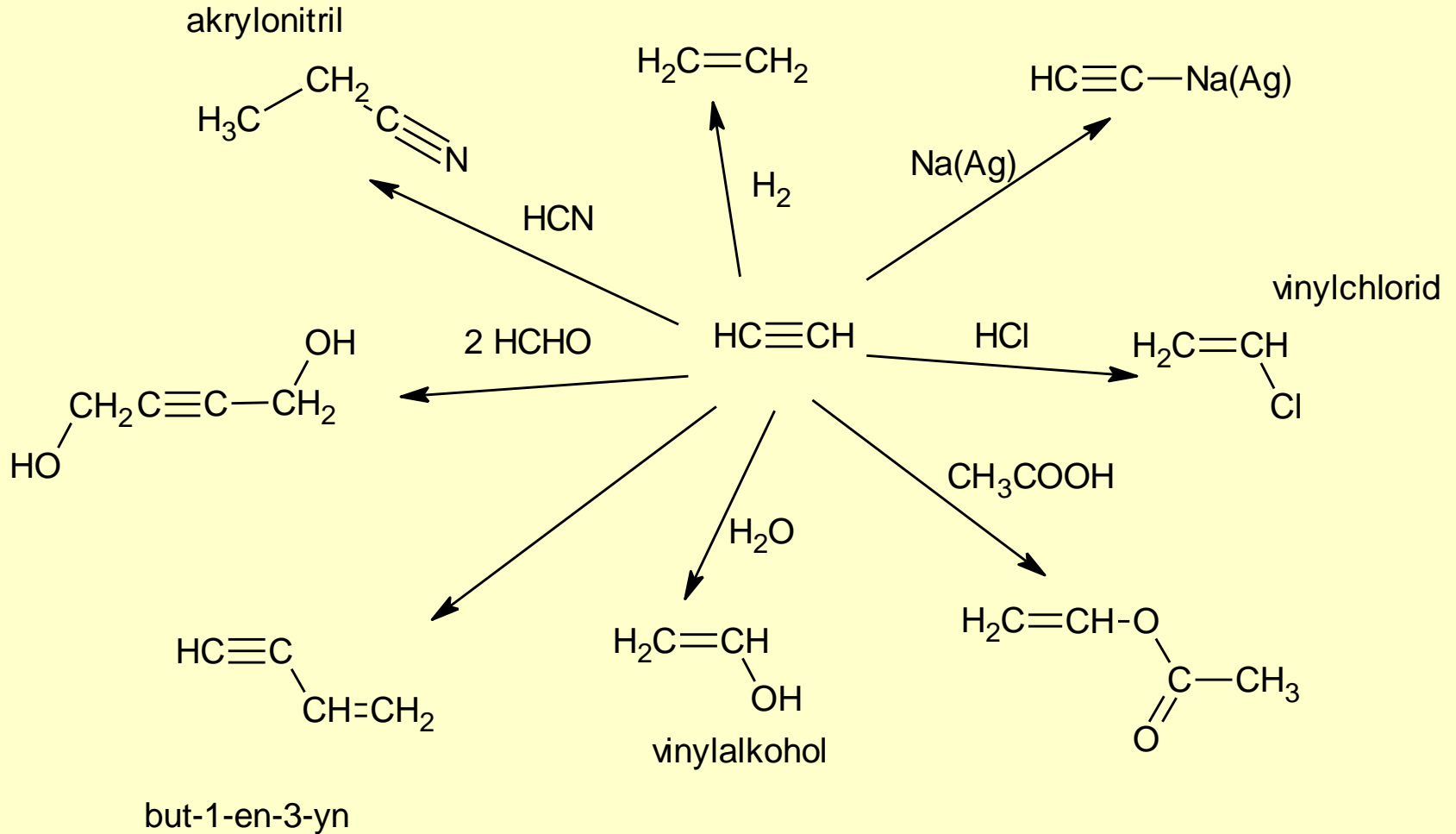
**polymerace:**  
ethin - polyacetylen



**substituce:**  
ethin – acetylid stříbrný



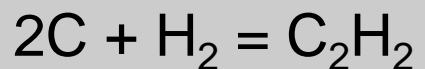
# Alkyny



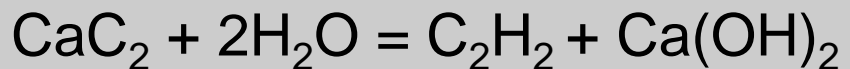
**Ethin (acetylen - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)** – bezbarvý plyn narkotických účinků, poměrně dobře rozpustný ve vodě, ve směsi se vzduchem výbušný (1,5 - 80%hm.).

**Výskyt** – v koksárenském plynu. Vzniká za vysokých teplot při karbonizaci černého uhlí.

**Výroba** - přímou syntézou z prvků



- rozklad dikarbidu vápenatého vodou



**Použití** - organické syntézy, výroba PVC, akrylátů....

- (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) - autogenní svařování ocelových součástí (teplota plamene 2700°C).

# Alicyklické uhlovodíky

Uhlíkové atomy jsou spojeny do kruhu. Dnes jsou známé 3 až cca 30-ti členné cyklické uhlovodíky.

Nejstálejší jsou kruhy o 5 - 6 uhlíkových atomech.

## Cykloalkany (nafteny - $C_nH_{2n}$ )

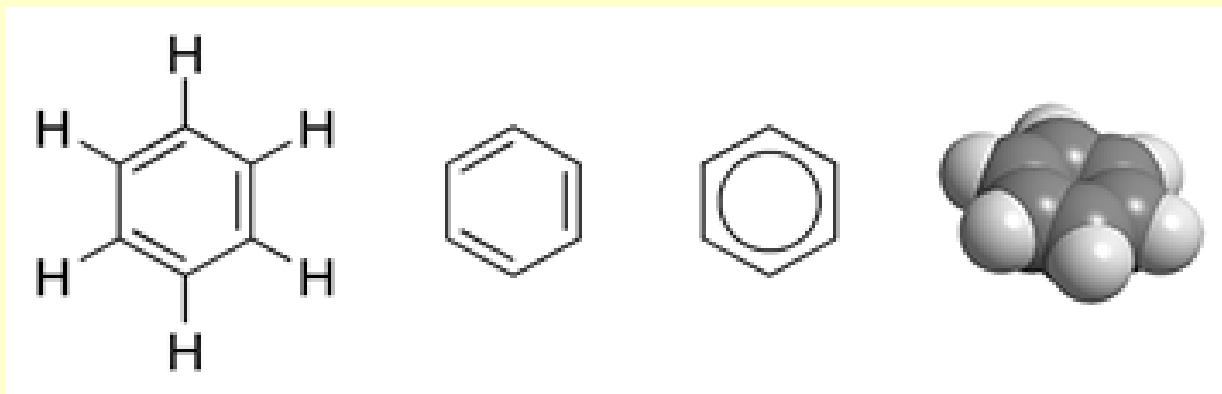
- **Vlastnosti** – podobné alkanům, jsou však chemicky reaktivnější (způsobeno pnutím zakřiveného C-řetězce) .
- **Výskyt** – v ropách, z nichž se získávají destilací.
- **Využití** – nejvíce využívané cykloalkany jsou **cyklopentan** a **cyklohexan** - rozpouštědla, výroba syntetických vláken, naftenových kyselin

# Aromatické uhlovodíky (Areny)

Historické pojmenování sloučenin, které se vyznačovaly charakteristickou vůní.

V současné době jsou takto označovány látky s **benzenovým kruhem** v molekule.

**Benzenové jádro** - (1,3,5-cyklohexatrien - **Kekulé 1865**)



**6 $\pi$  elektronů** tvoří uzavřený systém (sextet) - příčina aromatického charakteru benzenu.

Molekula benzenu vykazuje šestičlennou osu symetrie - **delokalizace  $\pi$ -elektronu** (1,5 násobné vazby).

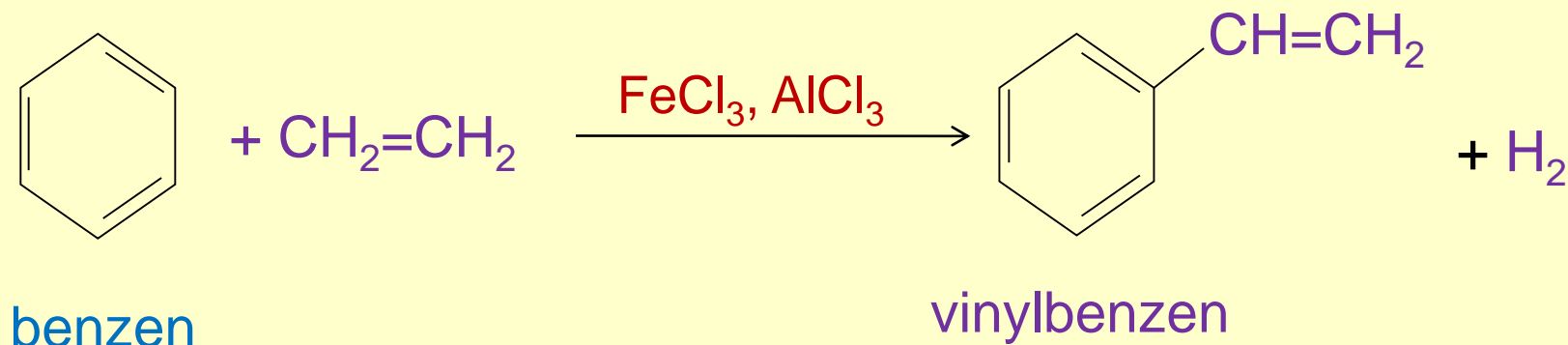
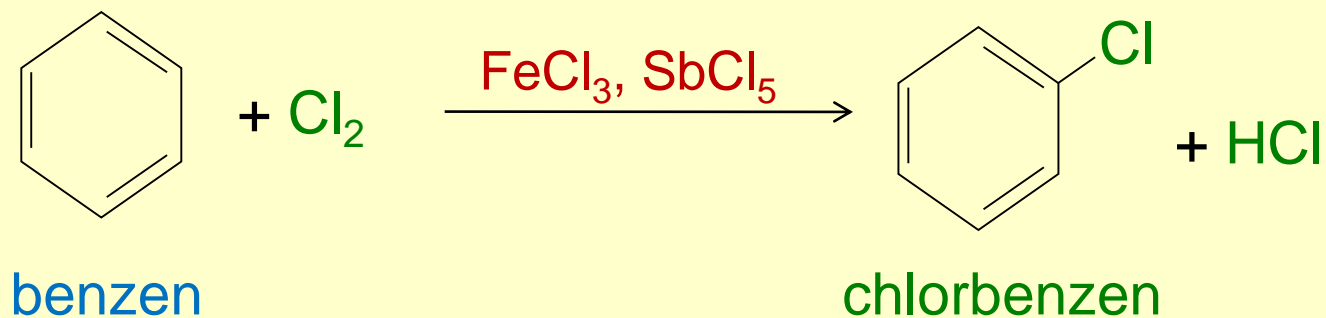
# Definice aromatického charakteru

- **Aromatické sloučeniny byly původně charakterizovány podle zápachu.**
- **Dnes jsou aromatické sloučeniny charakterizovány podle cyklického tvaru molekuly a elektronového uspořádání. (Huckelovo pravidlo  $(4n+2)$   $\pi$ -elektronů**

## **kriteria pro aromaticnost systému:**

- cyklická sloučenina s konjugovaným systémem dvojných vazeb
- každý atom v aromatickém systému obsahuje p-orbital
- molekula sloučeniny je planární
- aromatická sloučenina musí obsahovat  $(4n+2)$   $\pi$  elektronů.

Benzen a aromatické uhlovodíky na rozdíl cykloalkenů preferují substituční reakce před adičními.



Dochází vždy k uvolnění a náhradě **jednoho z vodíku na benzenovém kruhu** jiným atomem, či skupinou atomů.

**Benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)** – bezbarvá kapalina, lehčí než voda s vysokým indexem lomu (T<sub>v</sub>=80,4°C, T<sub>tá</sub>=5,5°C).

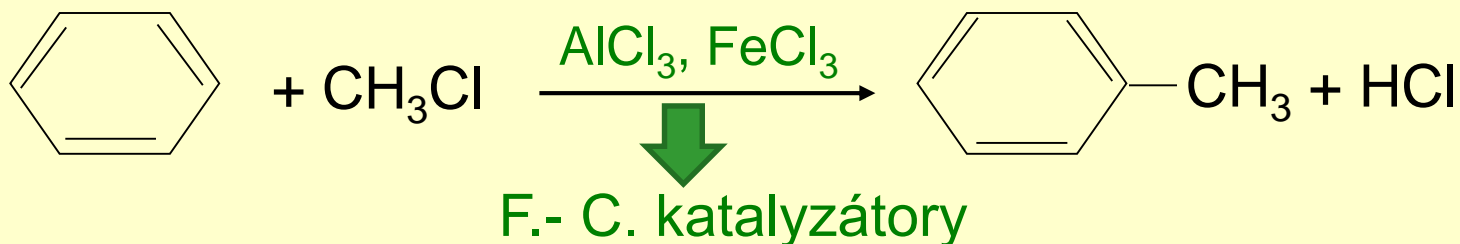
Páry tvoří se vzduchem **výbušnou směs**, jsou **silně toxické** - poškozování jater, ledvin, CNS, kostní dřeně.

**Výskyt** - v ropě a černouhelném dehtu.

**Využití** - vynikající rozpouštědlo,  
- výroba laků, olejů, léčiv, barviv, plastů.

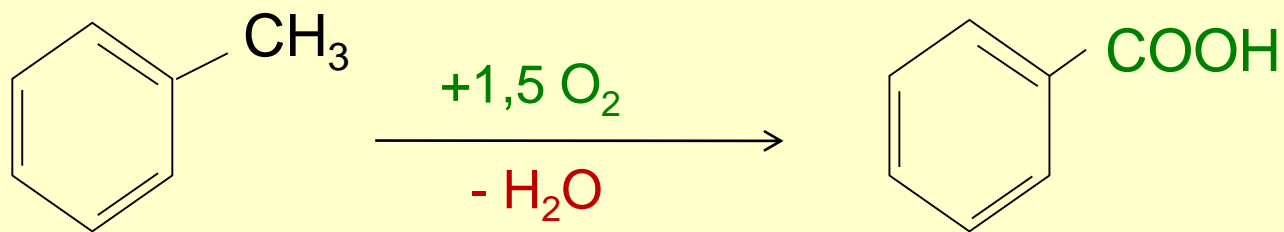
**Toluen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>)** – bezbarvá kapalina s **bodem varu 111°C**.  
Získává se z černouhelného dehtu a z ropy.

Lze jej vyrobit z benzenu **Friedel-Craftsovou reakcí**:



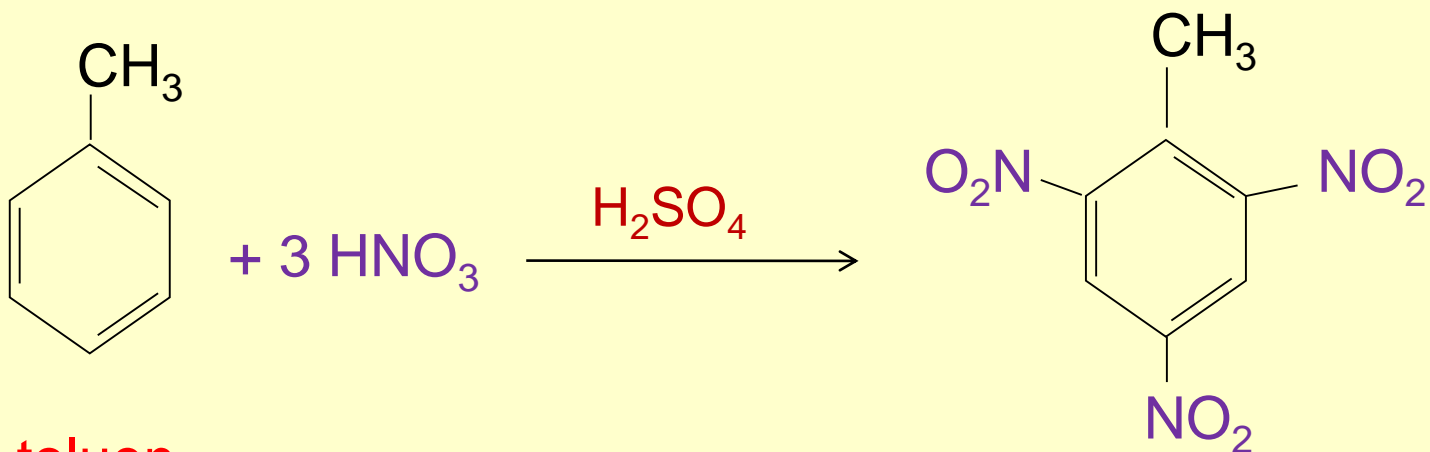
## Využití toluenu – rozpouštědlo,

- příprava kyseliny benzoové, barviv, výbušnin (TNT).



toluen

kyselina benzoová

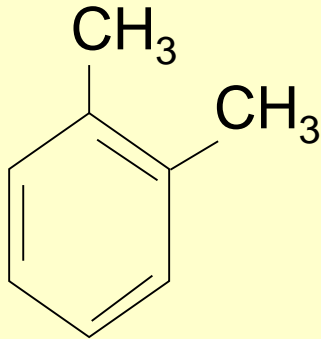


toluen

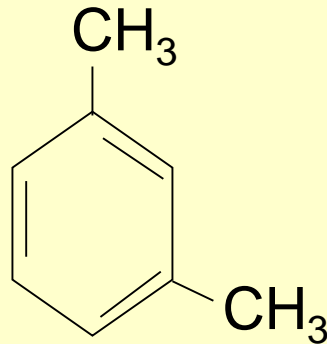
trinitrotoluen (TNT)



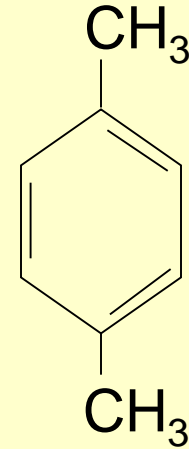
**Xyleny** -  $C_6H_6(CH_3)_2$  - směs tří izomerů (ortho-, meta-, para-).



ortho-xylen



meta-xylen

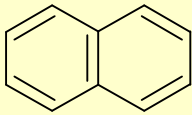


para-xylen

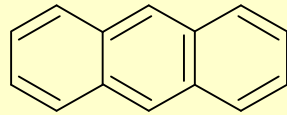
Vzhledem k velmi blízkým teplotám varu (138-144°C), je těžké od sebe uvedené izomery **oddělit destilací**.

**Využití** – vynikající rozpouštědla.

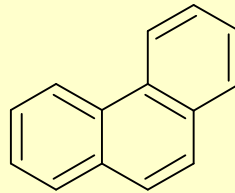
# Aromáty



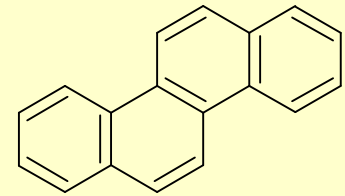
Naftalen



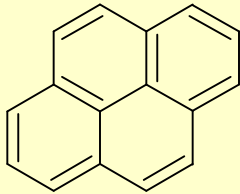
antracen



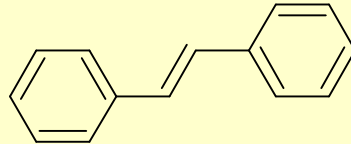
fenantren



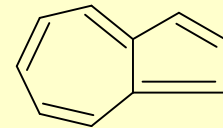
chrysen



Pyren



stilben

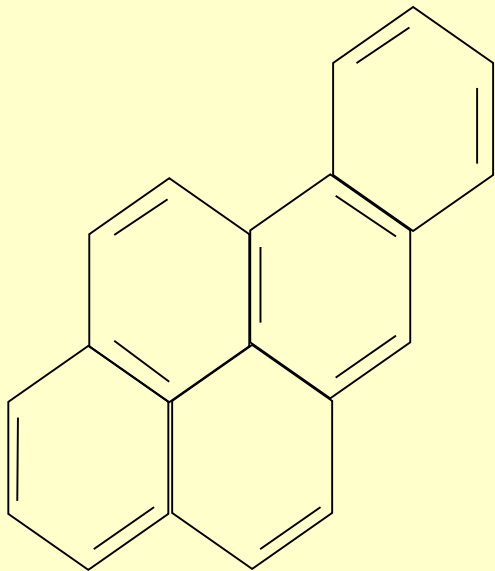


azulen

# Polyaromatické uhlovodíky (PAU)

Pevné látky vynikající kondenzací dvou, nebo více benzenových jader.

Vlastnostmi se podobají monocyklickým arenům. Mnohé z nich jsou **karcinogenní** (3,4-benzpyren)

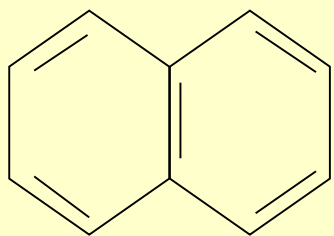


**Výskyt** - v černouhelném dehtu,  
- v připálených potravinách,  
- v dehtu vzniklém **kouřením tabáku !!!**

Výzkumy ukazují, že 3,4-benzpyren **vyvolává zhoubné bujení buněk.**

## Technicky významné PAU:

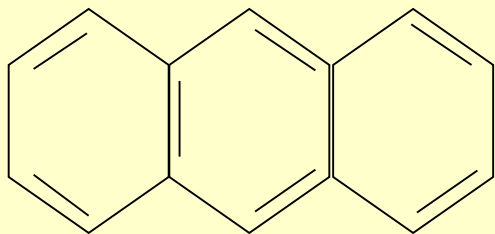
**Naftalen** ( $C_{10}H_8$ ) - objeven v černouhelném dehtu roku 1819.



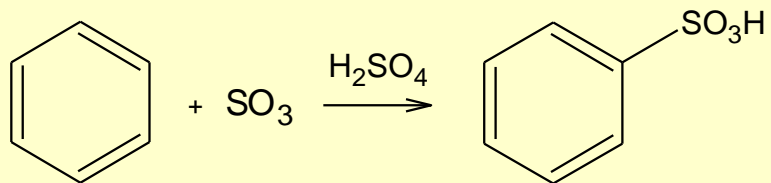
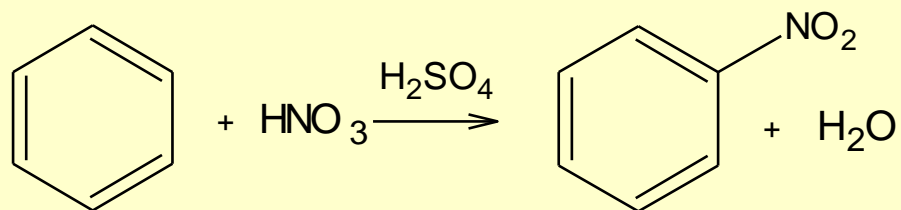
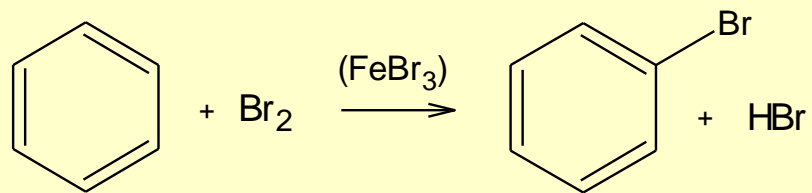
- krystalizuje v bezbarvých lístcích,
- nerozpustný **ve vodě**, dobře rozpustný v **organických rozpouštědlech**.

**Použití** - v barvířském průmyslu (**barvy, indikátory**), pro výrobu výbušnin a léčiv, plastických hmot.

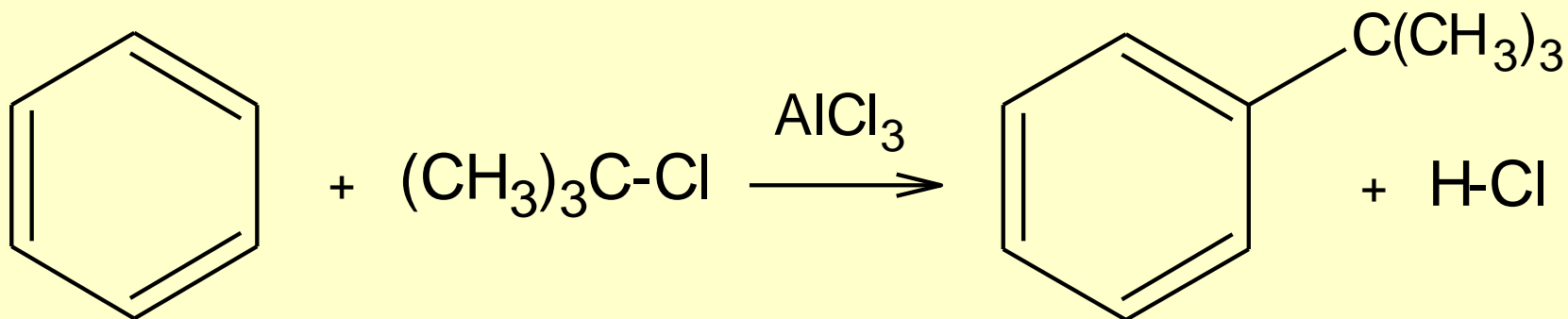
**Anthracen** ( $C_{14}H_{10}$ ) – krystaluje v bezbarvých lístcích, které v UV-světle **modrofialově fluoreskují**.



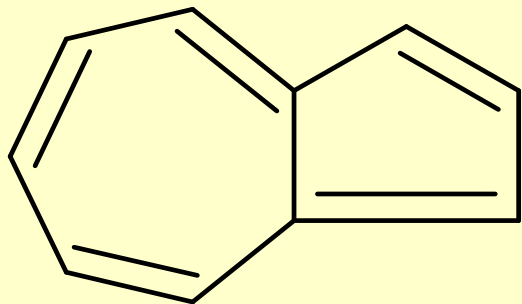
- použití výhradně pro barvářské účely,
- výroba **alizarinových** a **indanthrenových** barviv.



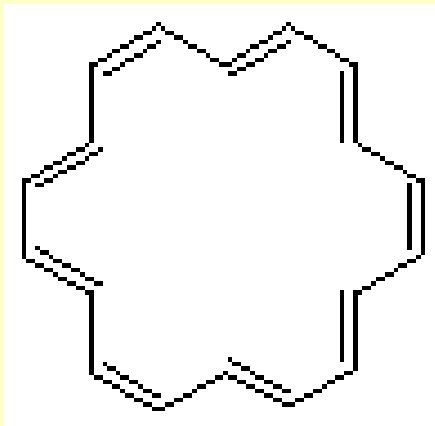
## Friedelova-Craftsova alkylace



# Aromatické sloučeniny



azulen



18-anulen



# Výskyt a získávání aromátů

- Hlavními aromatickými uhlovodíky jsou benzen a toluen, xyleny, ethylbenzen, kumen.
- Naftalen je obsažen v černouhelném dehtu, odkud se získává jako bílá snadno sublimující látka dobře rozpustná v nepolárních organických rozpouštědlech, tucích a olejích. Je surovinou pro výrobu barviv, ftalanhydridu, tetralinu, dekalinu a dalších sloučenin. Podobně anthracen je surovinou pro přípravu barviva anthrachinonu.
- Aromatický systém neobsahují pouze uhlovodíky, ale také některé heterocyklické systémy např.:

