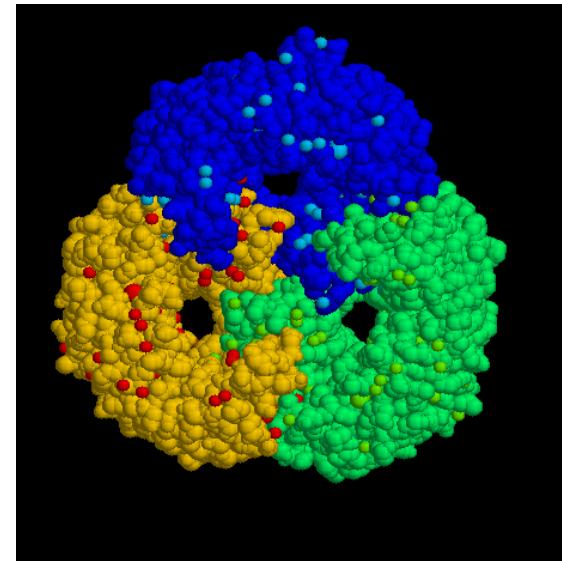


Bioorganická chemie 1



Marek Procházka, FÚ UK

s použitím materiálů z:

D.L.Nelson, M.M.Cox: Lehninger Principles of Biochemistry, W. H. Freeman & Co.

Cíle přednášky:

- Základy organické chemie (chem.vazba, org.názvosloví, izomerie, reakční mechanismy, uhlovodíky a jejich deriváty...)
- Sacharidy a glykobiologie
- Aminokyseliny, peptidy a proteiny
- Nukleotidy a nukleové kyseliny
- Lipidy, biomembrány a transport
- Enzymy a enzymová katalýza

Bioorganická chemie - literatura

- D.L.Nelson, M.M.Cox: **Lehninger Principles of Biochemistry**, W.H.Freeman&Co., New York, 2005.
- H.R.Horton, L.A. Moran, K.G. Scrimgeour, M.D. Perry, J.D. Rawn: **Principles of Biochemistry**, Pearson Education, Inc., 2006.
- D.Voet, J.G. Voetová: **Biochemie**, Victoria Publishing, Praha, 1994.
- D.Voet, J.G. Voet: **Biochemistry**, Wiley, 2004.
- M.Kodíček, O. Valentová, R.Hynek: **Biochemie: chemický pohled na biologický svět**, VŠCHT Praha, 2015.
- Z.Vodrážka: **Biochemie**, Academia, Praha, 2002.
- P.Klouda: **Základy biochemie**, Pavel Klouda, Ostrava, 2000.
- L.Stryer: **Biochemistry**, New York, 1995.
- T.M.Devlin: **Textbook of Biochemistry**, Wiley-Liss, Inc., New York, 1993.
- R.K.Murray, D.A.Bender, K.M.Botham, P.J.Kennelly, V.W.Rodwell, P.A.Weil: **Harperova ilustrovaná biochemie**, Galén, 2013.
- J.McMurry: **Organická chemie**, VŠCHT Praha, 2015. překlad 8.vydání
- J.McMurry: **Organická chemie**, VŠCHT Praha, 2007. překlad 6.vydání
- cvičení on-line k J.McMurry: **Organická chemie** <http://chemistry.brookscole.com/mcmurry6e>
- S.McMurry: **Studijní příručka a řešené příklady k 6. vydání učebnice J. McMurry "Organická chemie"**, VŠCHT Praha, 2009.
- P.Hrnčiar: **Organická chémia**. 3., přeprac. vyd. Bratislava: Slovenské pedagogické nakladatelstvo, 1990.
- J.Pacák: **Jak porozumět organické chemii**, Karolinum, Praha, 1997.
- A.Janeczková, P.Klouda: **Organická chemie**, Pavel Klouda, Ostrava, 2001.

On-line kurz: chemistry.brookscole.com/mcmurry6e, <http://organika.gfxs.cz>

Úvod do organické chemie

- I. Chemická vazba
- II. Konformace a izomerie
- III. Chemické reakce
- IV. Organické názvosloví

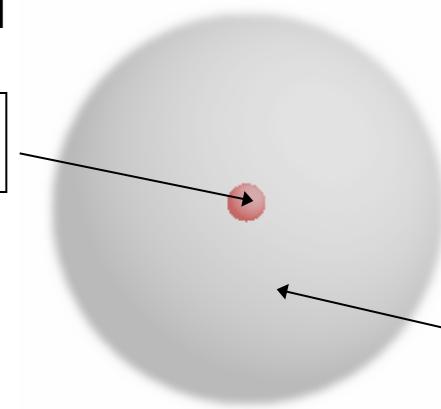
Chemická vazba

atomový orbital - vlnová funkce ψ - ψ^2 pravděpodobnost výskytu e^-

- KVANTOVÁ TEORIE ➔ výskyt e^- s kvantovanou energií
- místo největší pravděpodobnosti výskytu e^-
- orbital je charakterizován kvantovými čísly:
 - hlavní ... n (E elektronu): 1,2,3,...n
 - vedlejší ...l (tvar orbitalu): 0,1,2,...n-1
 - magnetické ... m
 - spinové ... s

Atomové jádro
protony, neutrony

Elektronový
obal
elektrony

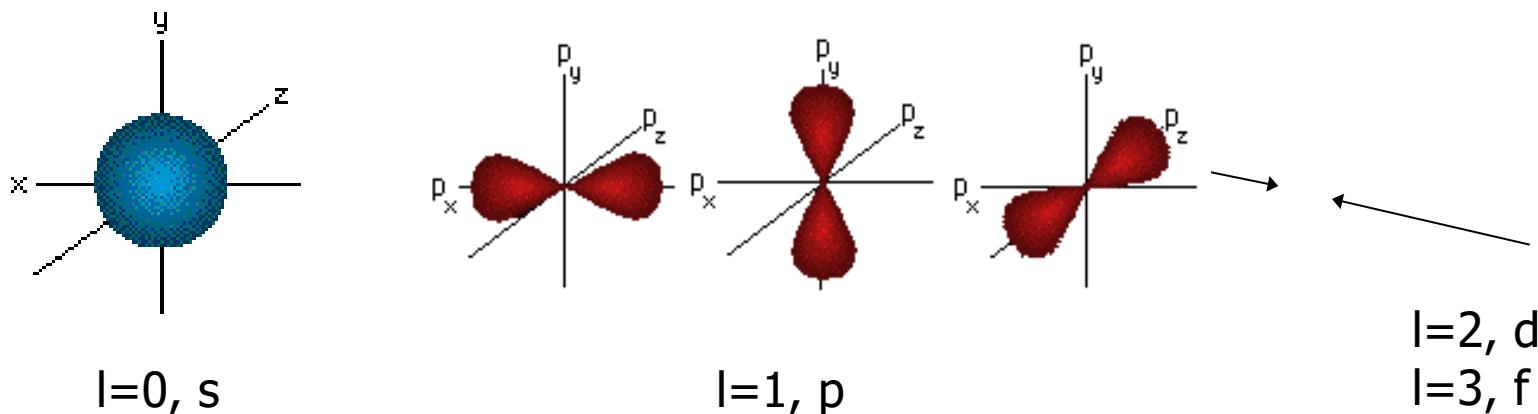


Chemická vazba

atomové orbitaly

Atomové orbitaly se liší

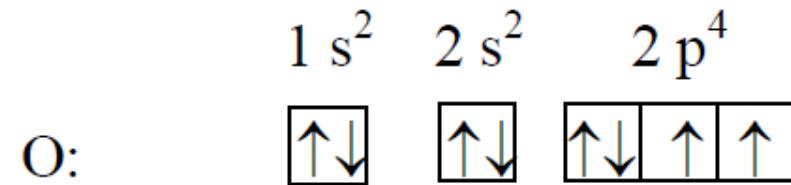
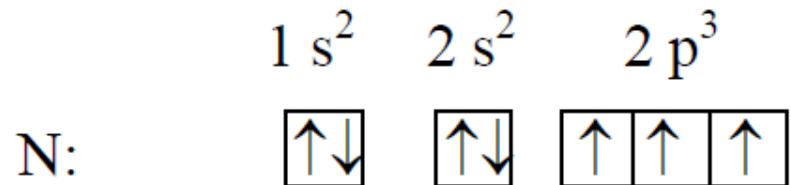
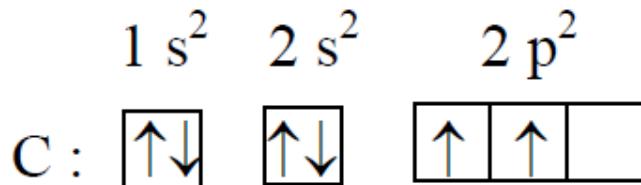
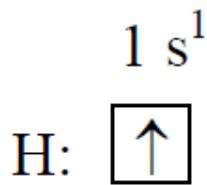
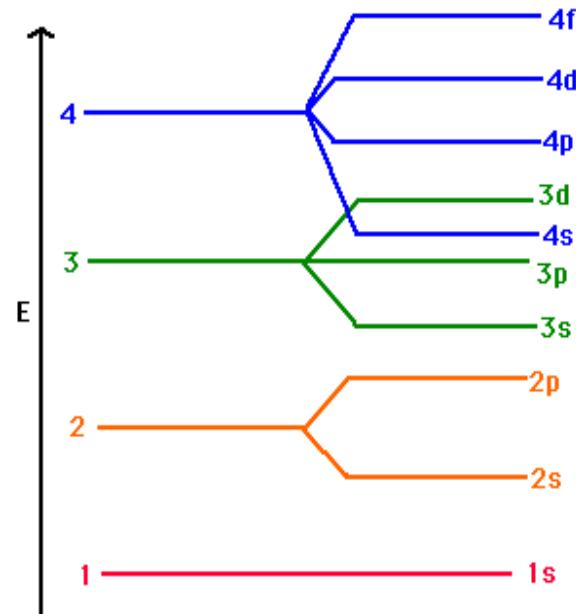
- tvarem a stupněm degenerace ($1 \times s, 3 \times p, 5 \times d, 7 \times f$)
 - degenerované orbitaly = orbitaly se stejnou energií (např. p_x, p_y, p_z)
- velikostí ($1s < 2s < 3s \dots$)
- energií ($1s < 2s < 2p < 3s \dots$)



Chemická vazba

pravidla pro obsazování orbitalů

- Výstavbový princip
- Pauliho vylučovací princip
- Hundovo pravidlo



Chemická vazba

- **Výstavbový princip:** orbitaly s nižší energií se zaplňují elektrony dříve než orbitaly s energií vyšší.
- **Pauliho vylučovací princip (1925):** elektronovém obalu daného atomu může být v konkrétním kvantovém stavu popsaném kvantovými čísly n, l, m, s nejvýše jeden elektron (neboli v daném kvantovém stavu nemohou existovat dva elektrony současně). Každé dva elektrony v obalu se liší v hodnotě alespoň jednoho kvantového čísla. Každý orbital může obsahovat maximálně dva elektrony, které se musí lišit spinem.
- **Hundovo pravidlo:** Čím vyšší je celkový spin, tím je příslušný atom stabilnější. V každém orbitalu daném magnetickým kvantovým číslem vznikají elektronové páry až po zaplnění každého orbitalu jedním elektronem. Všechny nespárované elektrony v daném orbitalu mají tedy stejný spin.

Vazba v organických sbězeních

- Vaznost prvků – počet možných kovalentních vazeb

Vodík 1

Uhlík 4

Dusík 3

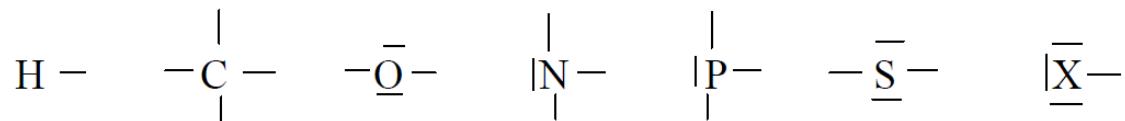
Kyslík 2

Síra 2 (6)

Chlor 1 (7)

Fosfor 3 (5)

Kation má vaznost +1 NH_4^+
Anion má vaznost -1 OH^-



Vazba v organických sbírcích

Typy vazeb

σ - vazba

-k překryvu orbitalů dochází na spojnici jader atomů
atomy se mohou otáčet
dokonalejší překryv – pevnější vazba
jednoduché vazby

π - vazba

-k překryvu orbitalů dochází mimo spojnici jader atomů
atomy se nemohou otáčet
horší překryv – slabší vazba
násobné vazby

Vazby organických sloučenin

- Řád a délka vazby

C-H 1, 1.09 Å

C-O 1, 1.43 Å

C=O 2, 1.23 Å

C-C 1, 1.54 Å

C-C 1.5, 1.39 Å (benzen)

C=C 2, 1.34 Å

C≡C 3, 1.20 Å

Polarita vazeb

S rostoucí polaritou vazby roste její reaktivita vůči iontovým činidlům.

- e⁻ valenční (vazebné) a vnitřní
- elektronegativita – schopnost atomu poutat valenční e⁻
(je to bezrozměrné číslo z intervalu hodnot 0,86 - 4,1).

Elektronegativita							
H 2.20	Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.90	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	As 2.18	Se 2.55	Cl 3.16
K 0.82	Ca 1.00	Ga 1.81	Ge 2.01			Br 2.96	

Vazby v organických sbězených

- Disociační energie

Energie nutná ke štěpení vazby

Je tím větší, čím je vazba
pevnější

Stejné množství energie se
uvolňuje při vzniku vazby

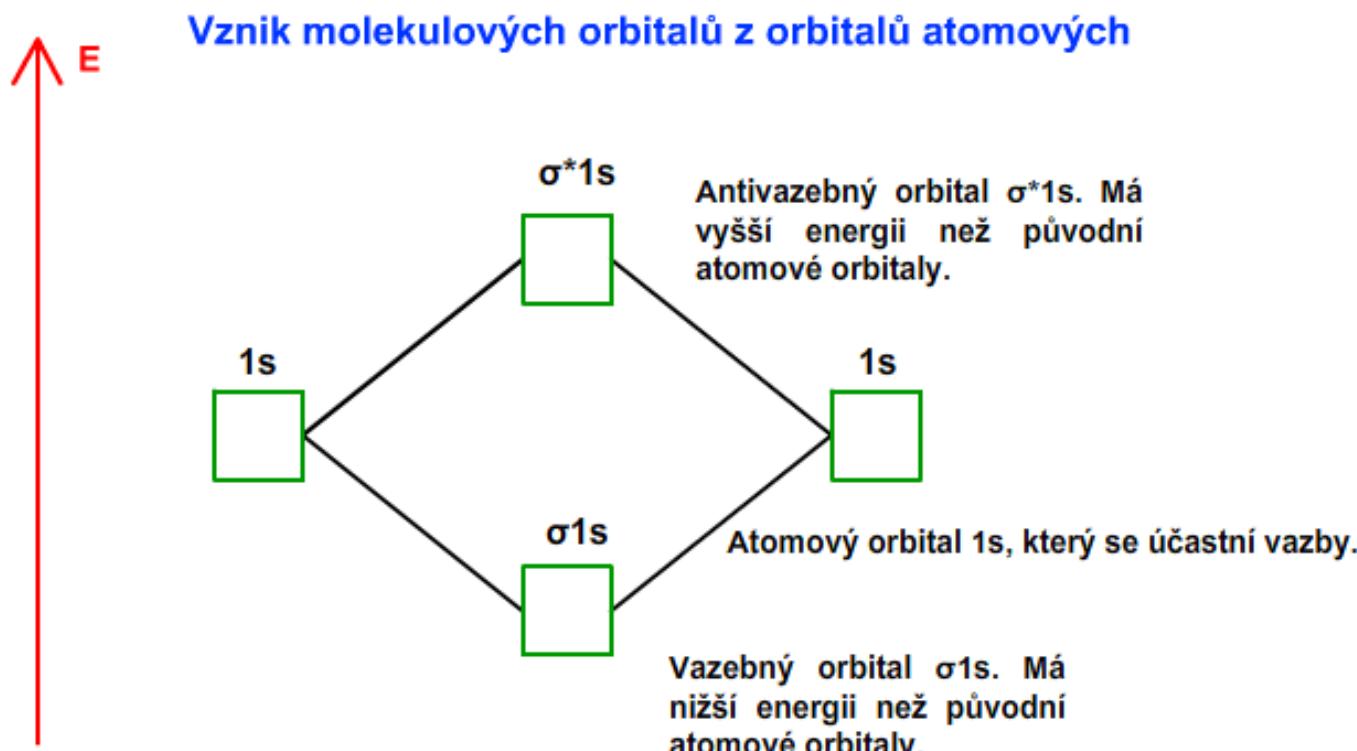
(H-můstky – cca 5-45kJ/mol, Van der Waals cca 10x nižší vazebné energie)

TABLE 1-1 Strengths of Bonds Common in Biomolecules

Type of bond	Bond dissociation energy* (kJ/mol)	Type of bond	Bond dissociation energy (kJ/mol)
Single bonds		Double bonds	
O—H	470	C=O	712
H—H	435	C=N	615
P—O	419	C=C	611
C—H	414	P=O	502
N—H	389		
C—O	352	Triple bonds	
C—C	348	C≡C	816
S—H	339	N≡N	930
C—N	293		
C—S	260		
N—O	222		
S—S	214		

*The greater the energy required for bond dissociation (breakage), the stronger the bond.

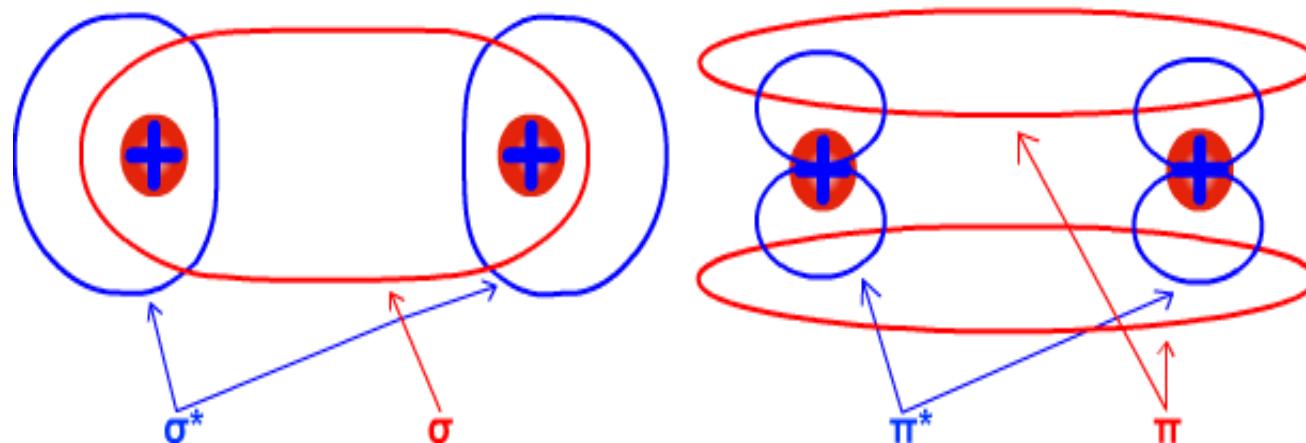
Chemická vazba – molekulové orbitaly



Kombinací dvou orbitalů typu $1s$ vznikne jeden vazebný orbital $\sigma1s$ a jeden antivazebný σ^*1s .

Chemická vazba – molekulové orbitaly

Souhrný obrázek tvaru molekulových orbitalů

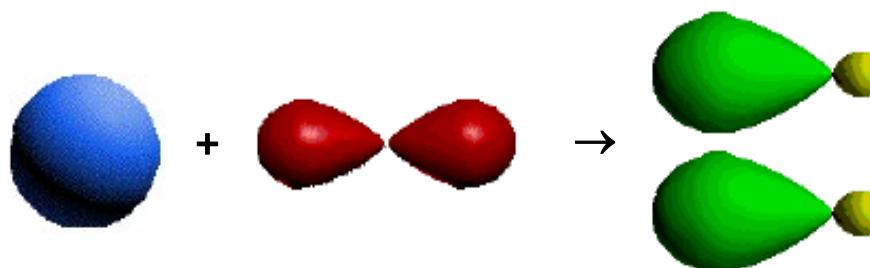


Chemická vazba-hybridizace

■ hybridizace atomových orbitalů

HYBRIDIZACE JE SJEDNOCENÍ ENERGETICKY RŮZNÝCH ORBITALŮ DANÉHO ATOMU. To lze zajistit změnou prostorové konfigurace vytvořené molekuly.

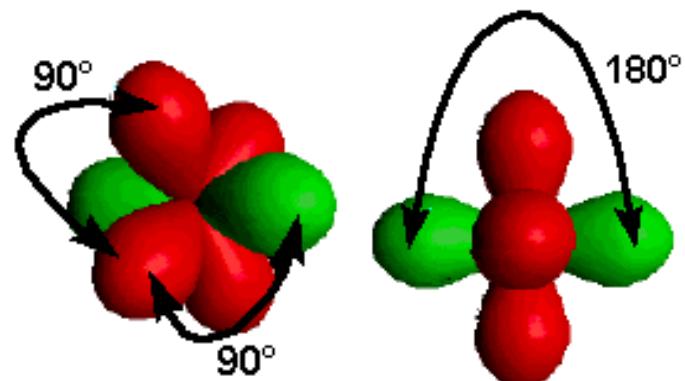
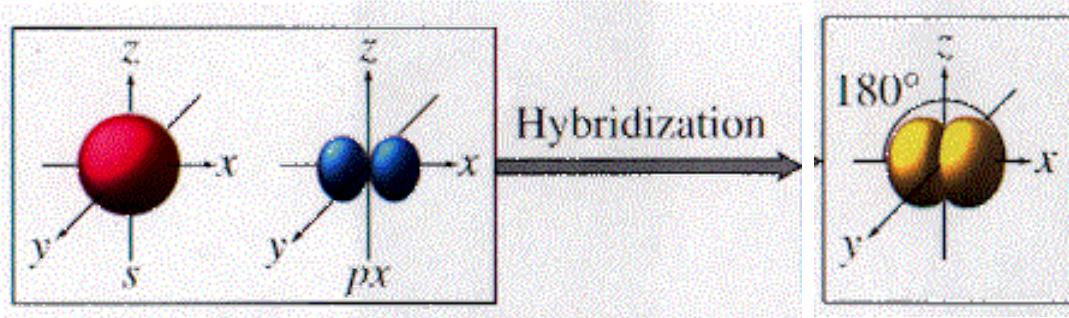
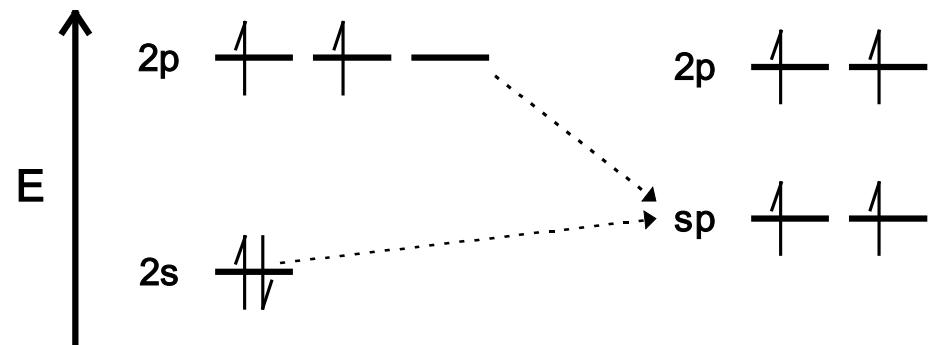
- **orbitaly s různou energií se spolu zkombinují za vzniku degenerovaných hybridních orbitalů se stejnou energií**
- **vlastnosti hybridních orbitalů jsou kombinací vlastností původních orbitalů, počet orbitalů zůstává stejný**
- **možnost tvorby více vazeb, vazby tvořené hybridními orbitaly jsou pevnější a stabilnější**



Chemická vazba - hybridizace

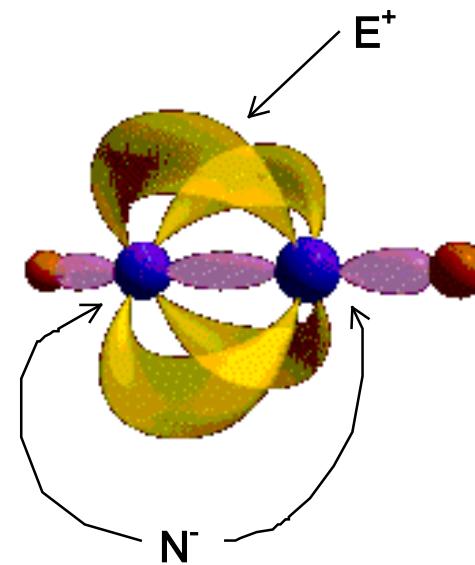
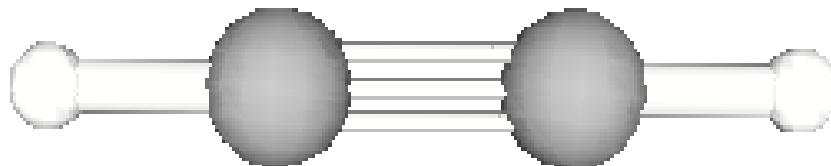
sp – hybridizace:

- ✓ C(sp): $1s^2 2s^2 2p^2$
- ✓ vazebný úhel – 180°
- ✓ délka vazby – 1.2\AA



Chemická vazba-hybridizace

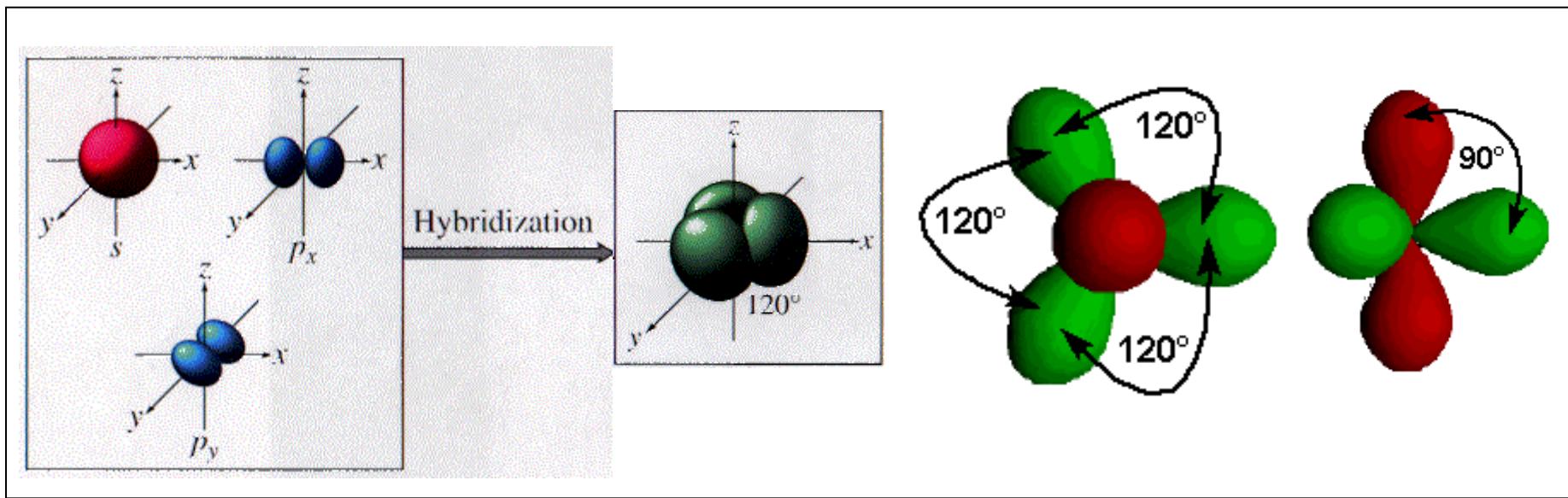
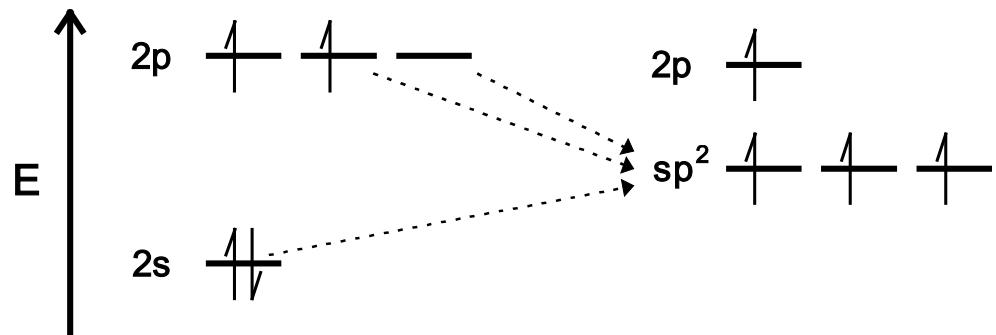
**2x σ -vazba + 2x π -vazba
vazebný úhel – 180°
lineární uspořádání**



Chemická vazba - hybridizace

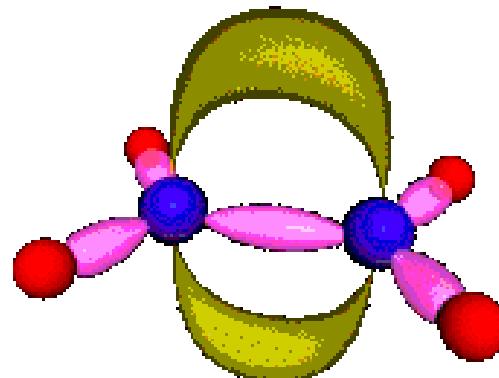
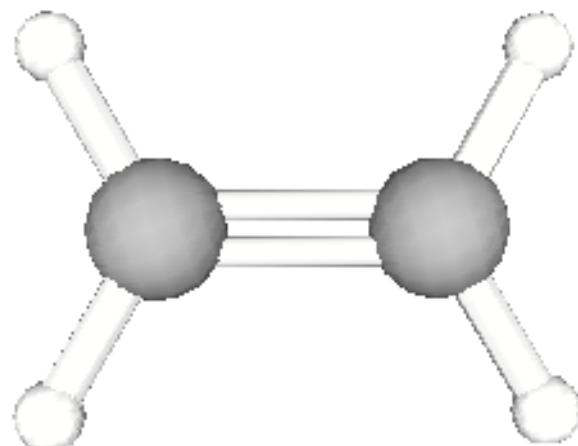
sp² – hybridizace:

- ✓ C(sp₂): 1s² 2s² 2p_x¹ 2p_y¹ 2p_z¹
- ✓ vazebný úhel – 120°
- ✓ délka vazby – 1.34 Å



Chemická vazba-hybridizace

$3 \times \sigma - \text{vazba} + 1 \times \pi - \text{vazba}$
hybridizace sp^2 , vazby míří do vrcholů trojúhelníka
tetrahedrální uspořádání



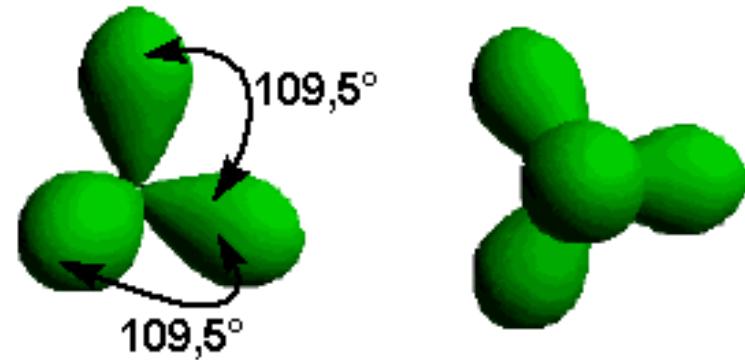
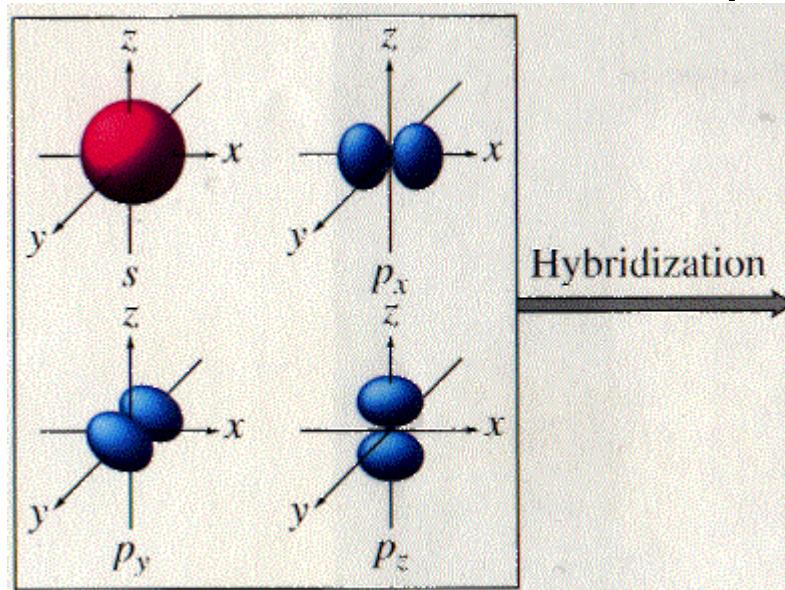
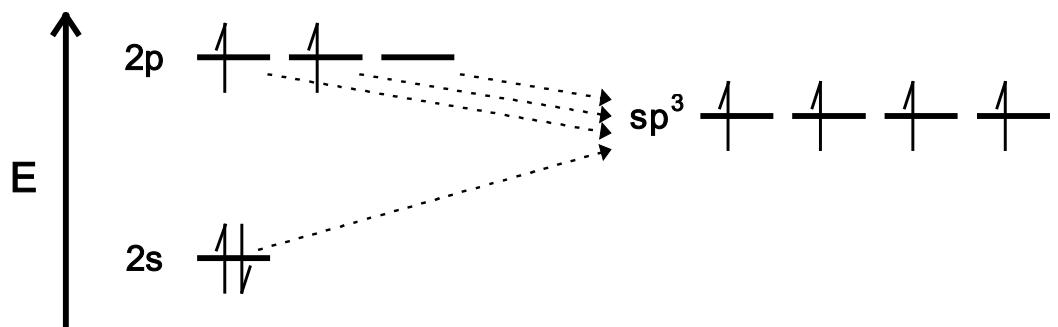
Chemická vazba-hybridizace

sp³ – hybridizace:

✓ C(sp₃): 1s² 2sp₃⁴

✓ vazebný úhel – 109°28'

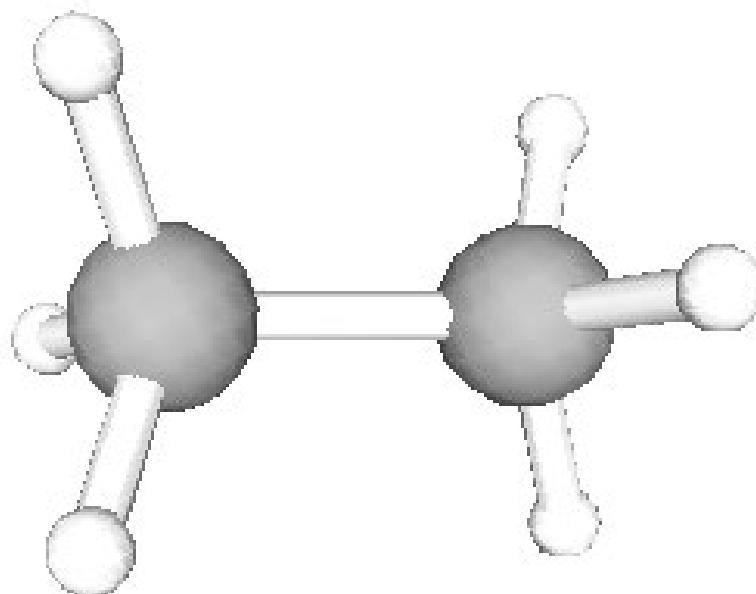
✓ délka vazby – 1.54Å

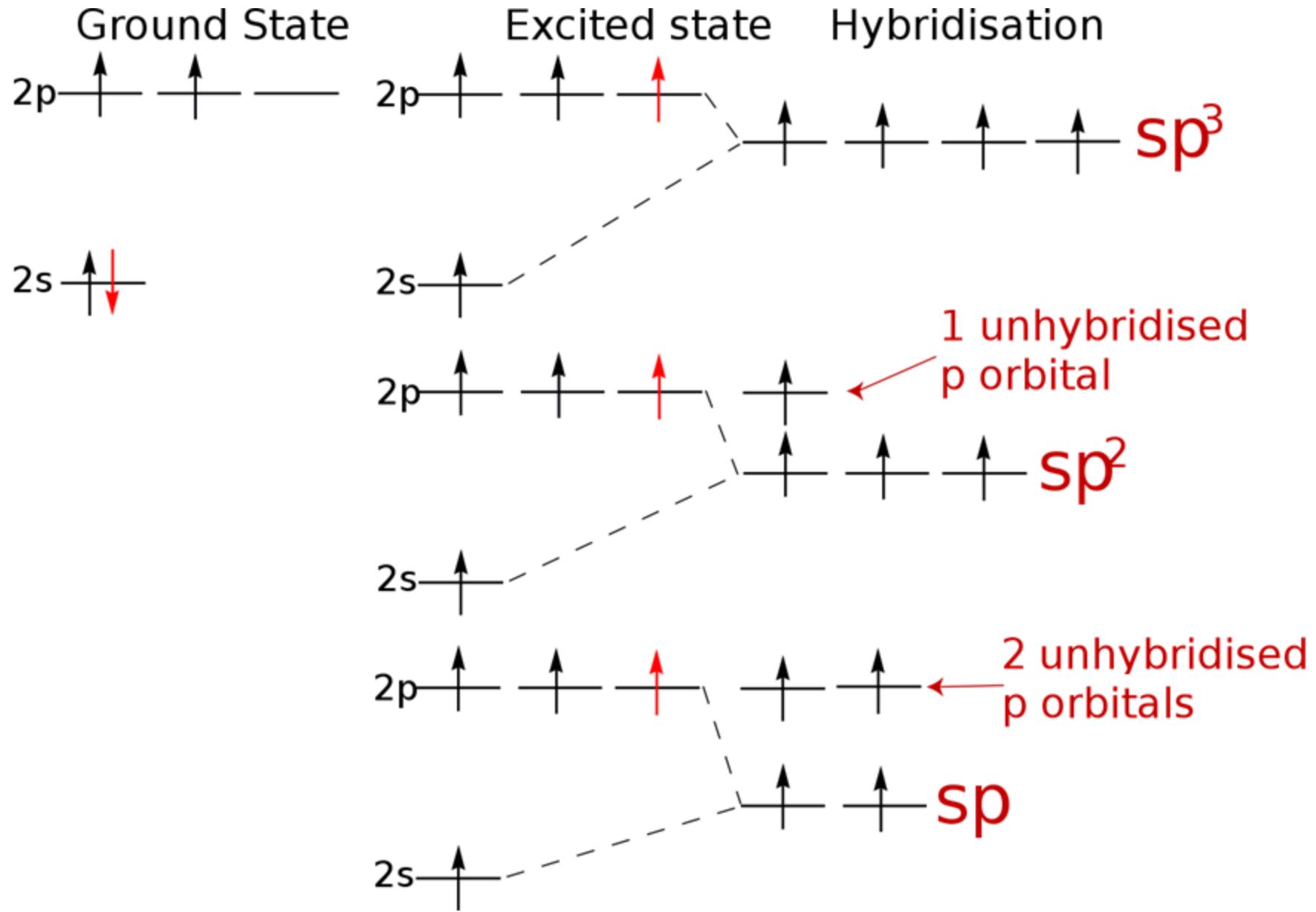


Chemická vazba-hybridizace

$4 \times \sigma$ - vazba

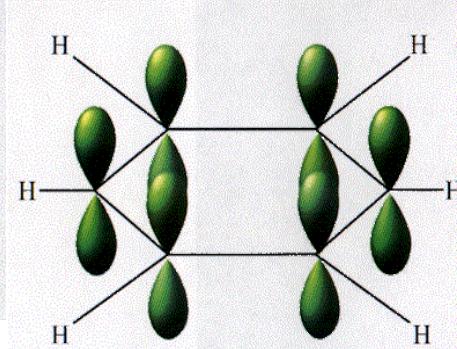
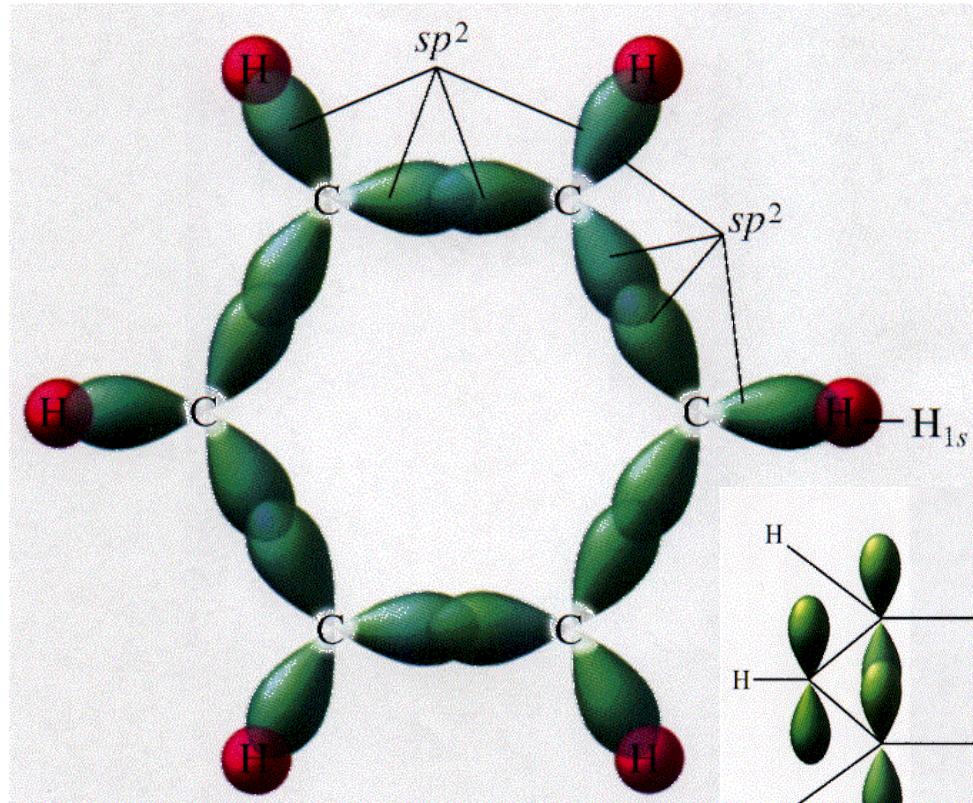
hybridizace sp^3 , vazby míří do vrcholů čtyřstěnu



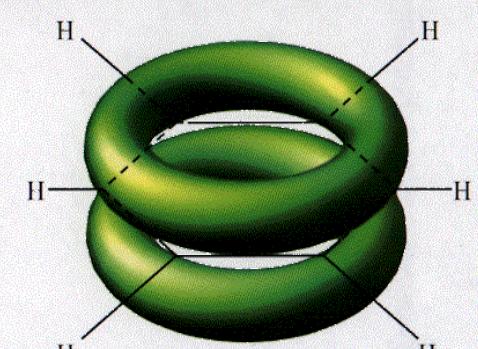


Chemická vazba - hybridace

molekulárni orbitaly – σ -vazba x π -vazba



(a)



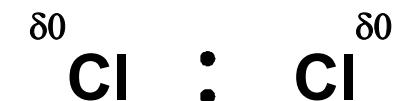
(b)

Typy chemické vazby

➤ kovalentní

- společné sdílení elektronového páru
- vazba σ a π

nepolární - elektrony jsou rovnoměrně rozloženy mezi atomy, čistě nepolární vazba jen mezi stejnými atomy (rozdíl elektronegativit menší než 0,4)



polární - elektrony jsou částečně posunuty k atomu s vyšší elektronegativitou, na atomech vznikají parciální náboje (rozdíl elektronegativit 0,4-0,7)



koordinačně kovalentní – jeden atom poskytuje oba elektrony (donor), druhý je akceptor (má volný orbital)



Typy chemické vazby

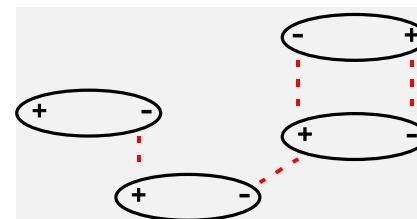
- **iontová (extremně polarizovaná kovalentní vazba)** – elektrostatická interakce dvou iontů, elektrony jsou zcela přitaženy atomem s vyšší elektronegativitou (rozdíl elektronegativit větší než 1,7)
- **nevazebné interakce** - „slabé“ mezimolekulární interakce jsou 10krát až 100krát slabší než kovalentní vazby, jejich energie se pohybuje řádově v hodnotách jednotek až desítek kJ/mol.
- vodíkové můstky
 - van der Waalsovy síly
 - hydrofobní interakce





Typy chemické vazby

Polární molekuly-dipólový moment

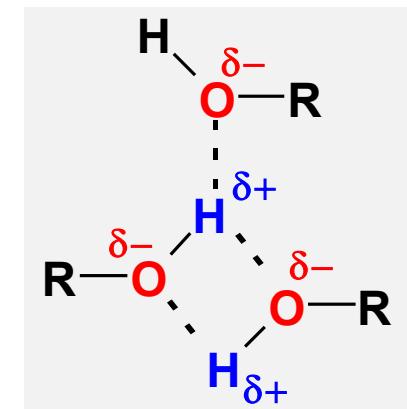


C - Cl	1,59	O - H	1,53
C - O	0,85	N - H	1,32
C - H	0,35		

vodíkové můstky

speciální typ interakce dipól-dipól mezi polárními vazbami obsahujícími vodík

Vodíkové můstky jsou nejsilnějšími ze slabých interakcí. Jejich vazebná energie dosahuje hodnot až 40 kJ/mol.





Typy chemické vazby

Biologicky významné vodíkové můstky

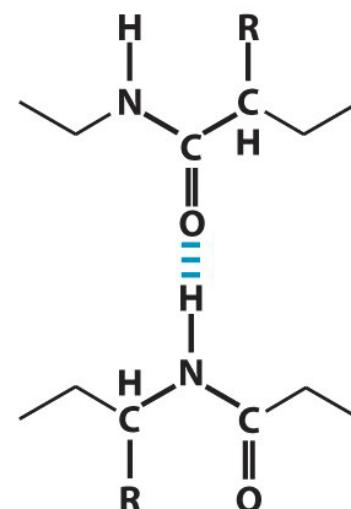
Between the hydroxyl group of an alcohol and water



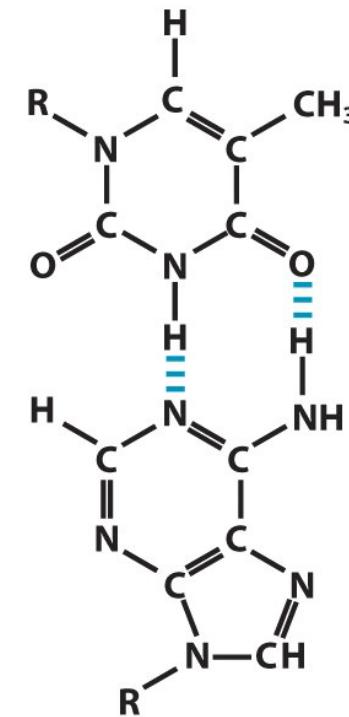
Between the carbonyl group of a ketone and water



Between peptide groups in polypeptides



Between complementary bases of DNA



Thymine

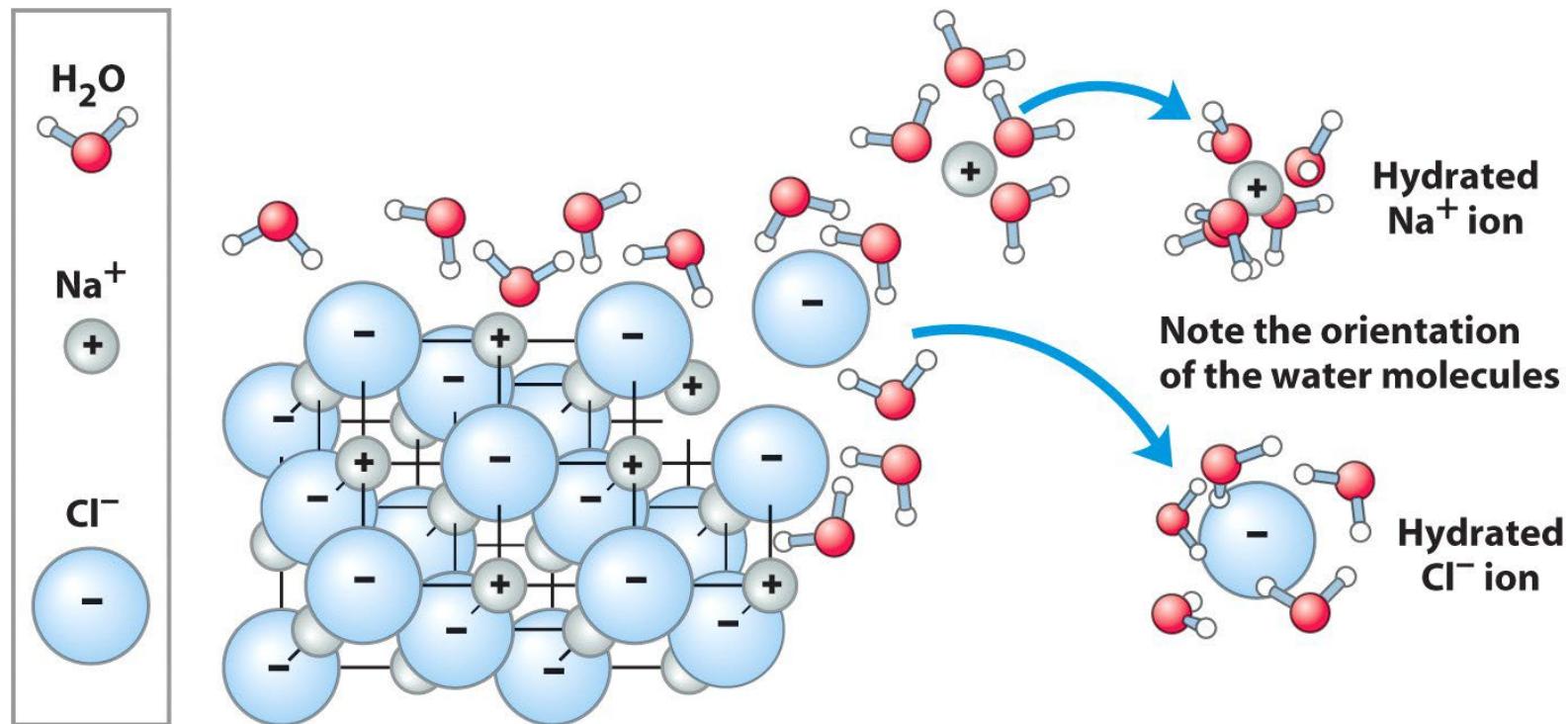
Adenine

Typy chemické vazby

- Bod varu: butan vs. butanol
(-0,5°C vs. 117°C)
- Rozpustnost ve vodě
Voda interahuje s rozpouštěnými látkami elektrostaticky
 - podobné rozpouští podobné
 - nepolární rozpouští nepolární
 - polární rozpouští polární

Typy chemické vazby

- Rozpustnost ve vodě - hydratace iontu zeslabí elektrostatickou interakci s counterpartem, krystal se rozpouští



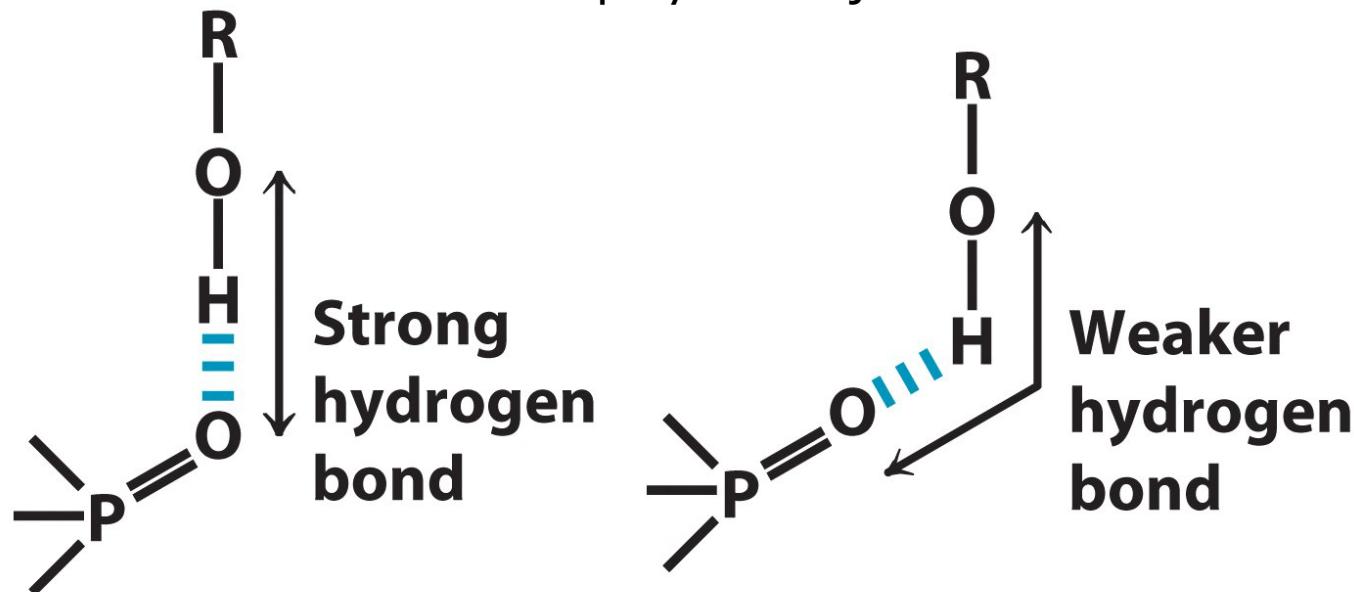


Typy chemické vazby

Směrovost vodíkových vazeb

je dána geometrií kyslíku, resp. molekul vody – O je uspořádán podobně jako sp₃ hybridizovaný uhlík

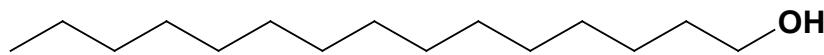
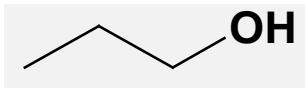
jen s mírně odlišným vazebním úhlem v čtyřstěnu vazby H-O-H a 2 nevazebné el. páry směřují k vrcholům...



Typy chemické vazby

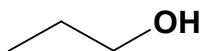
polární molekula

převládá polární charakter skupiny OH



nepolární molekula
převládá nepolární charakter uhlovodíkového řetězce

Polarita vazby na koncové skupině ovlivňuje chemické vlastnosti molekuly:
REAKTIVITA, SCHOPNOST DISOCIOVAT, ROZPUSTNOST, BOD TÁNÍ, VARU....

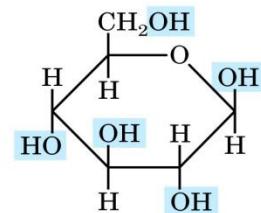


Typy chemické vazby

TABLE 2-2 Some Examples of Polar, Nonpolar, and Amphipathic Biomolecules (Shown as Ionic Forms at pH 7)

Polar

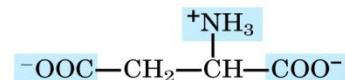
Glucose



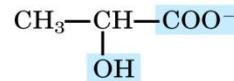
Glycine



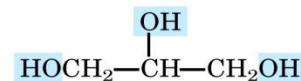
Aspartate



Lactate

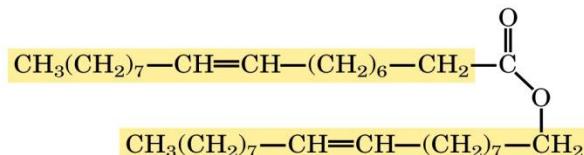


Glycerol

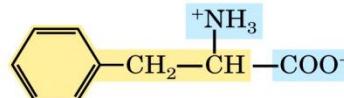


Nonpolar

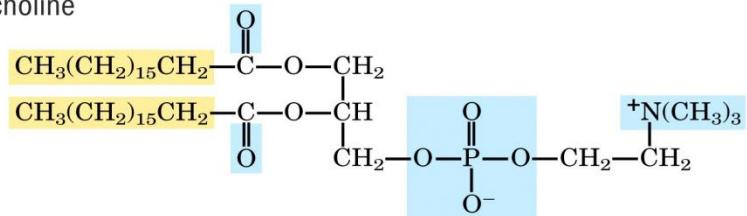
Typical wax



Amphipathic
Phenylalanine



Phosphatidylcholine



Polar groups Nonpolar groups

Hydrofilní vs. Hydrofobní vs. Amfifilní

Typy chemické vazby

Van der Waalsovy síly

skupina slabých interakcí, rozumí se pod tímto termínem působení dipól-dipól, dipól – indukovaný dipól a disperzní síly.

Jsou to síly krátkého dosahu.

Coulombické síly-polární molekuly se k sobě natáčejí opačnými náboji

Indukční síly-trvale polarizovaná molekula polarizuje jiné molekuly

Disperzní síly - elektrostatické interakce v nepolárních sloučeninách
slaboučké vazebné síly o vazebné energii kolem 2 kJ/mol.

Hydrofobní interakce

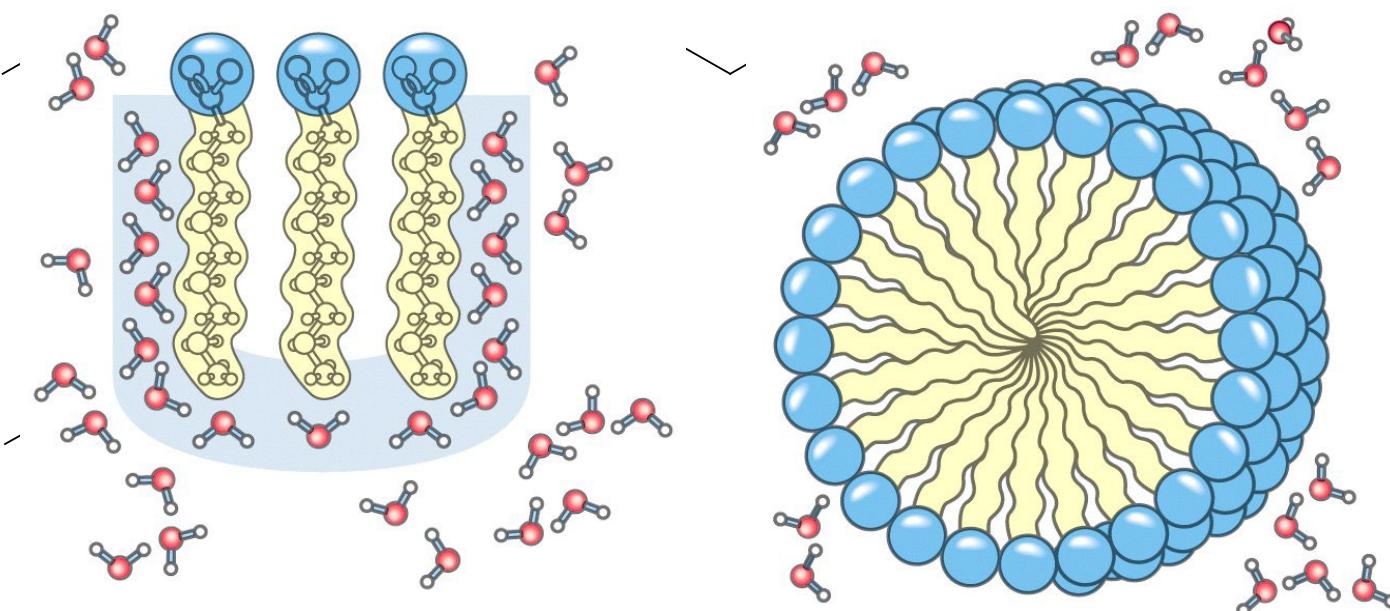
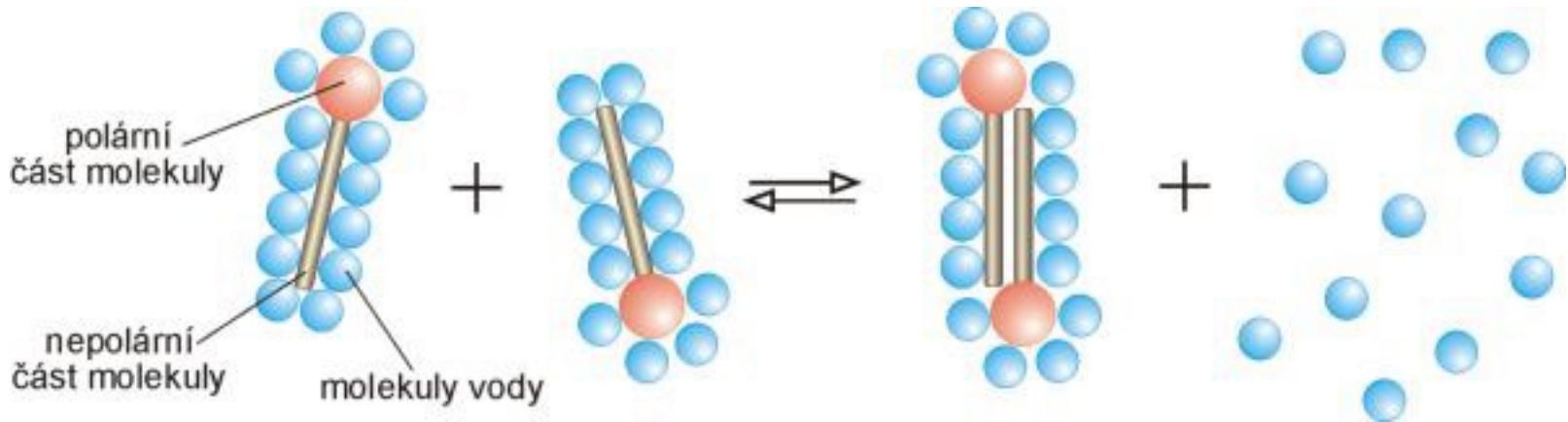
Interakce mezi nepolárními řetězci organických molekul.

Tendence minimalizovat hydrofobní povrch přístupný vodě,
minimalizují bránění výhodným interakcím mezi molekulami

Např. lipidy ve vodě, tvorba micel

Typy chemické vazby

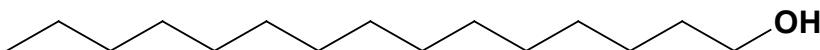
Hydrofobní interakce



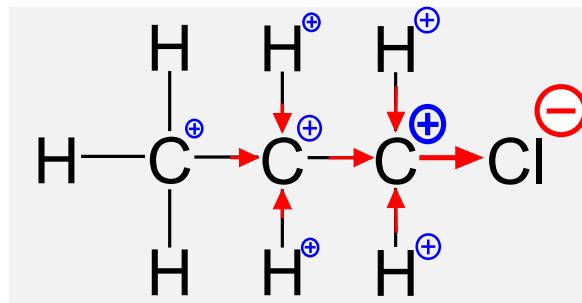
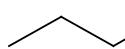
Typy chemické vazby

elektronové efekty ve skupinách atomů

- indukční efekt – vznik parciálního náboje v důsledku polárnosti vazby (záporný – halogeny, O, N, kladný – řídký jev, např. Mg)



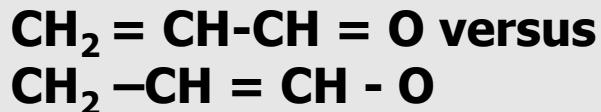
- posun elektronů vlivem rozdílných elektronegativit se projevuje i na sousedních vazbách
- Týká se jdnoduchých vazeb (σ - elektrony)
- S rostoucí vzdáleností účinek rychle klesá



Typy chemické vazby

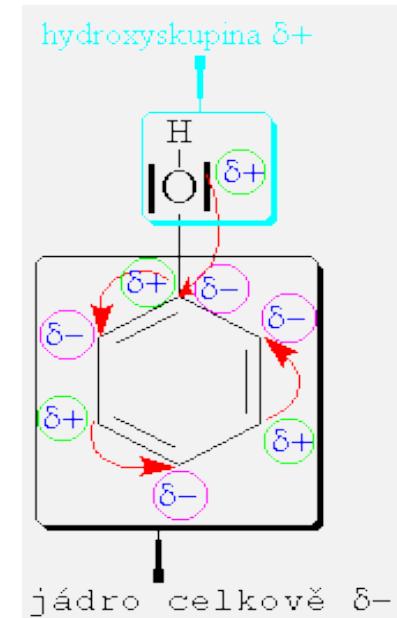
elektronové efekty ve skupinách atomů

➤ mezomerní, rezonanční či konjugační efekt – interakce volného e⁻ páru na funkční skupině s π e⁻ dvojně vazby (konjugovaného systému dvojných vazeb)



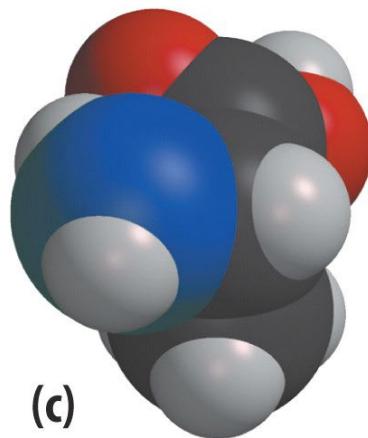
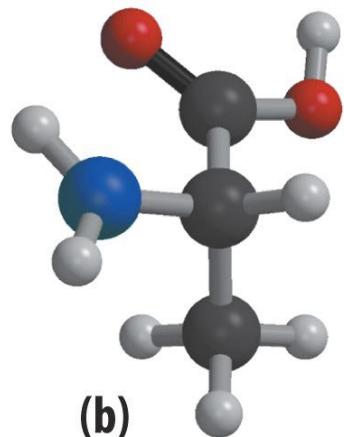
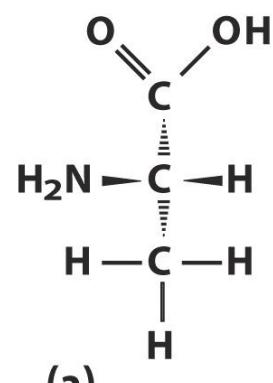
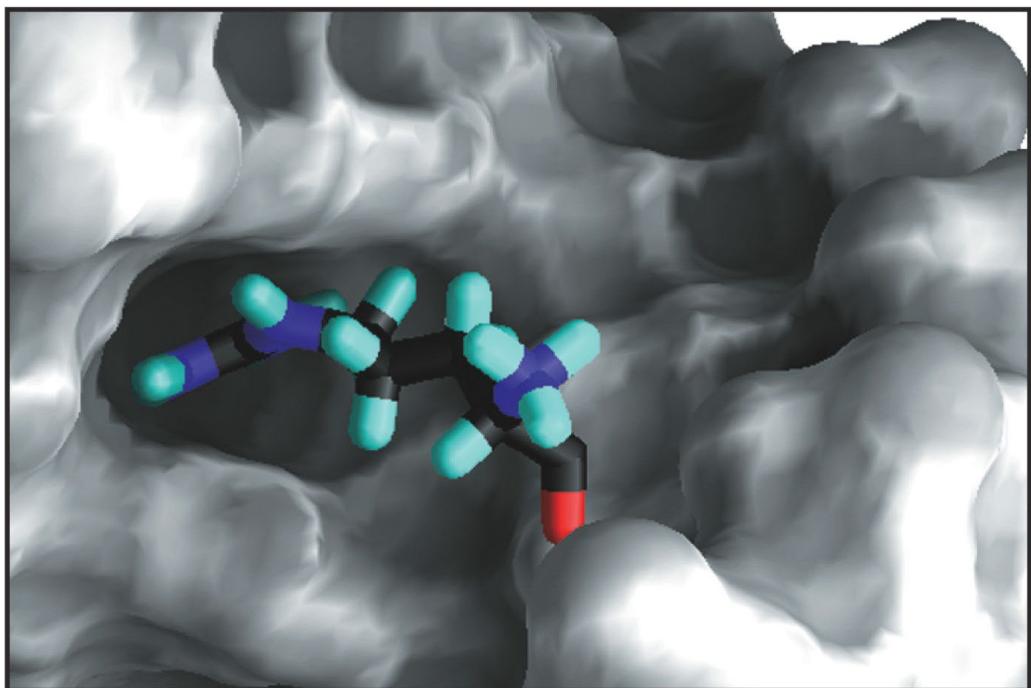
-M
skupiny odebírající elektrony, -CHO, -NO₂

+M
skupiny poskytující elektrony, N, O, Cl



SCHOPNOST DISOCIOVAT-KYSELOST, ROZPUSTNOST

Konformace a izomerie



Co je to izomerie?

Do roku 1920 bylo popsáno 40 různých láték o sumárním vzorci $C_5H_{10}O$.

- Cyclopentanol
- Isoprenol
- Methyl isopropyl ketone
- 2-Methyltetrahydrofuran
- 3-Methyltetrahydrofuran
- Pentanal
- 2-Pentanone
- 3-Pentanone
- 3-methylbutanal
- 2-methylbutanal
- 3-methyl-2-butanone
- 2,2-dimethylpropanal
- Prenol
- Tetrahydropyran

Několik různých sloučenin (izomerů) má stejný souhrnný vzorec.

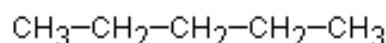
bomene

Formula	Number of isomers	Formula	Number of isomers
CH_4	1	C_9H_{20}	35
C_2H_6	1	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	75
C_3H_8	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	159
C_4H_{10}	2	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	355
C_5H_{12}	3	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	4,347
C_6H_{14}	3	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	366,319
C_7H_{16}	9	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	4,111,846,763
C_8H_{18}	18	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	62,491,178,805,831

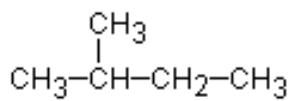
izomerie

A) konstituční izomerie

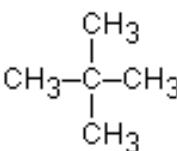
➤ řetězová =



pentan

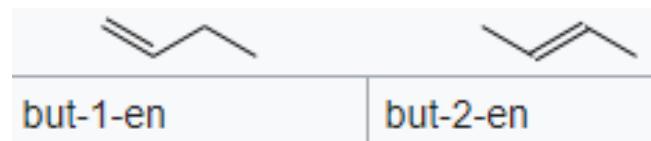
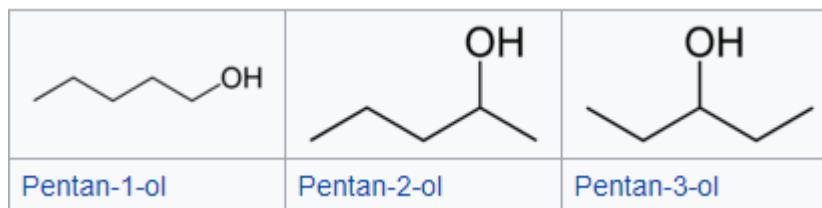


isopentan
2-methylbutan

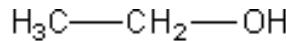


neopentan
2,2-dimethylpropan

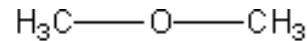
➤ polohová =



➤ funkční



Ethanol

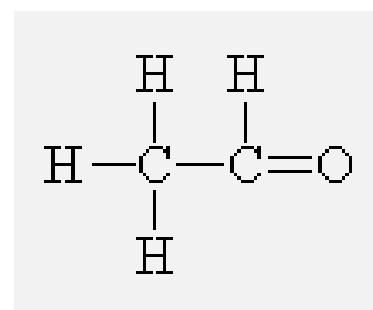
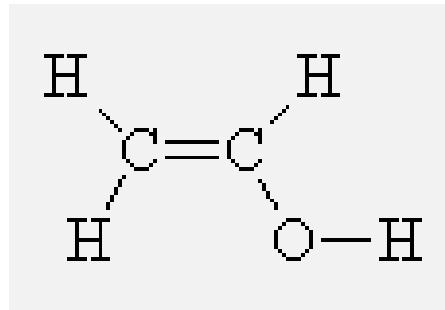


Dimethylether

tautomerie

A) konstituční izomerie

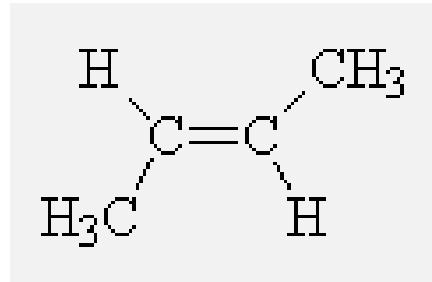
➤ **tautomerie = vinylalkohol (enol forma) – acetaldehyd (ketoforma)**



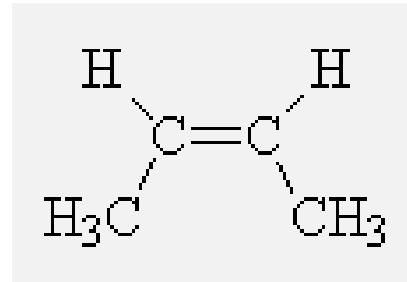
izomerie

B) konfigurační izomerie

➤ ***cis-trans* izomerie (geometrická, stereoizomerie)**



trans-buten

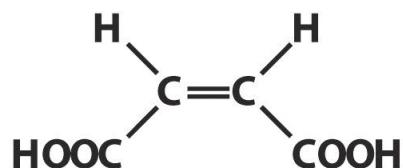
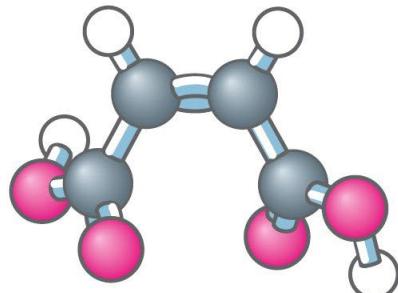


cis-buten

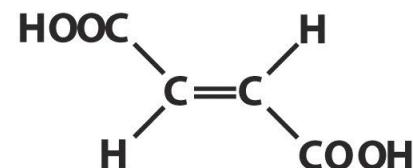
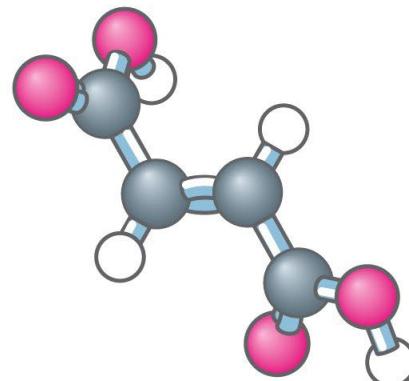
TRANS-FORMA JE VŽDY STRUKTURNĚ VÝHODNĚJSÍ A PRAVDĚPODOBNĚJŠÍ

bomene

cis- a *trans-* butendiová kyselina



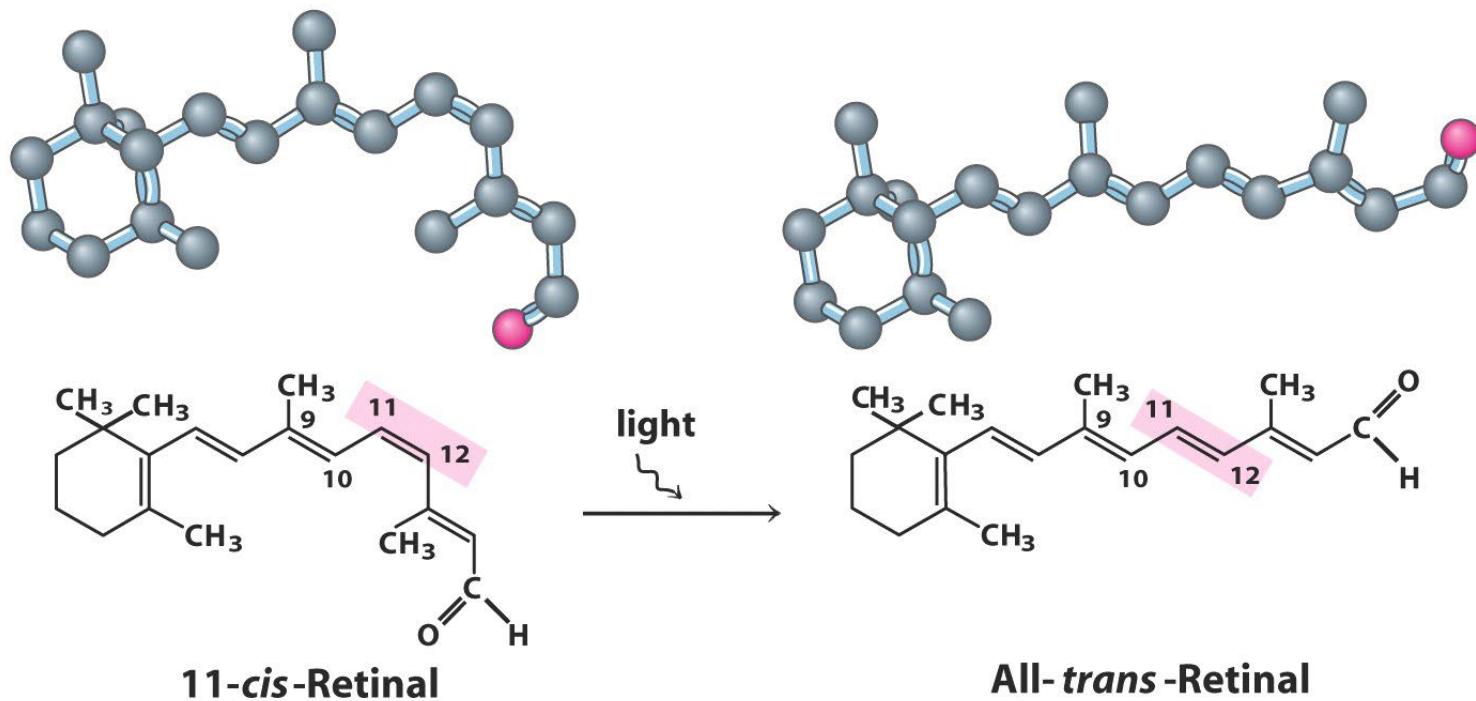
Maleic acid (*cis*)



Fumaric acid (*trans*)

kyselina maleinová *versus* kyselina fumarová

změny



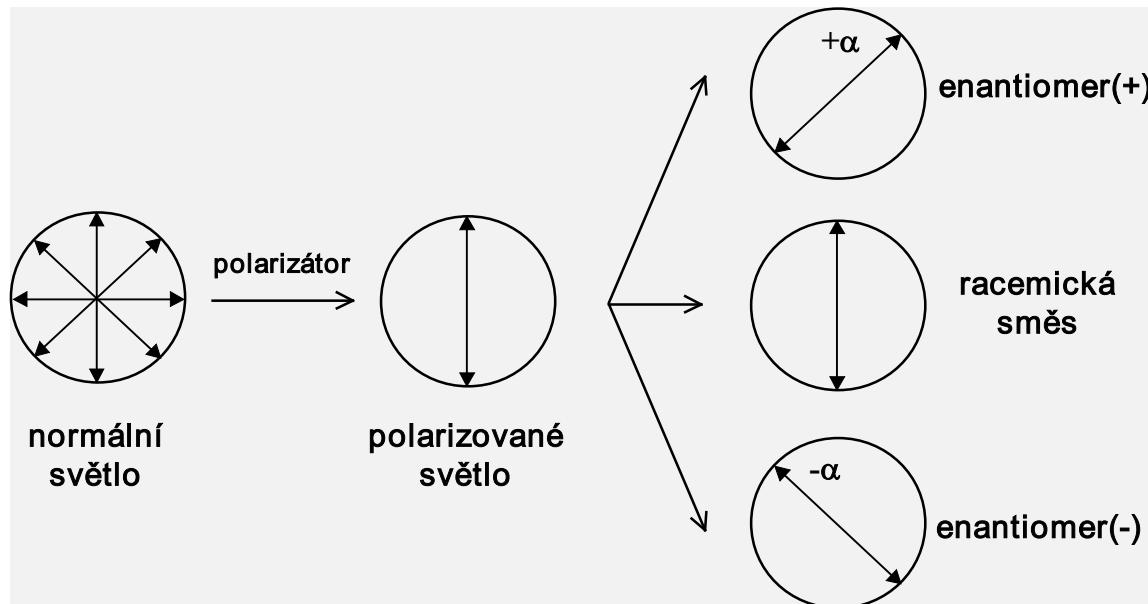
Na sítnici obratlovců je počátečním dějem spojeným s detekcí světla absorpcí světelného záření cis-retinalem. Absorbovaná energie cca 250kJ/mol umožní konverzi na trans-retinal (musí při tom dojít k přerušení a znovuvytvoření kovalentní vazby!), který spouští elektrické změny vyúsťující ve vedení nervového vzruchu.

Izomerie

C) optická izomerie

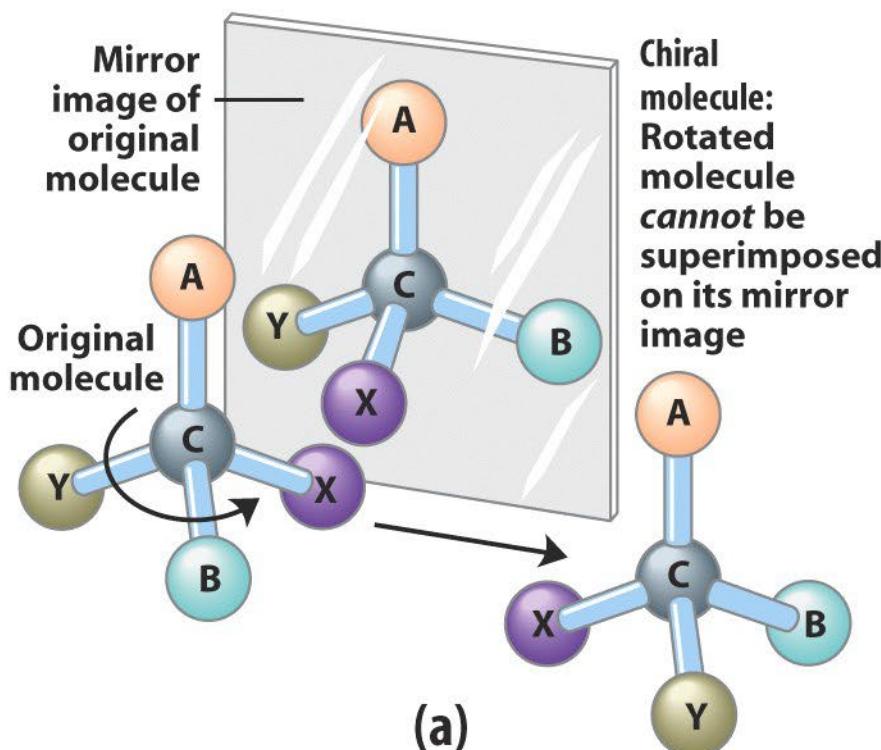
chirální, resp. asymetrický atom čtyři jednoduché vazby, na každé vazbě jiná skupina – *chirální molekula*

- optická aktivita – stáčení roviny polarizovaného světla
(optické antipody – levotočivý a pravotočivý)
- stereoizomery – *enantiomery* x racemická směs

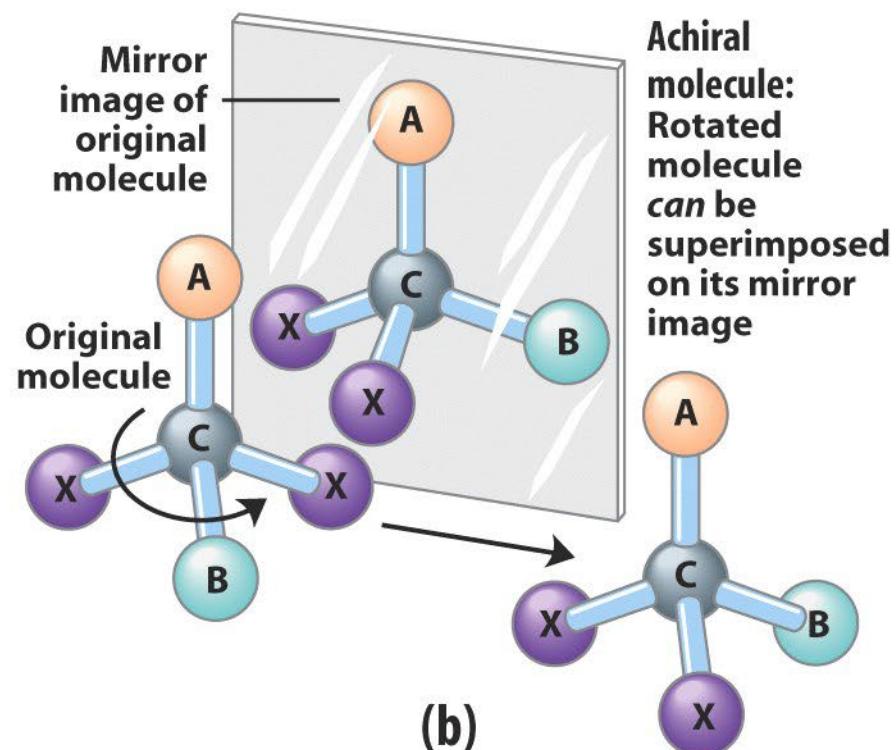


izomery

molekuly izomerů jsou svými zrcadlovými obrazy, nelze je ztotožnit rotací kolem vazeb

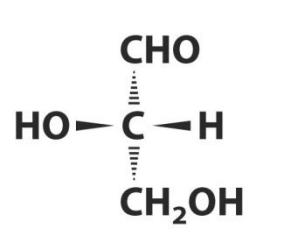


Chiral molecule:
Rotated molecule
cannot be superimposed on its mirror image

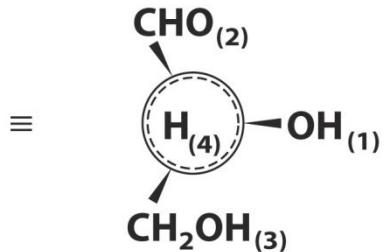


Achiral molecule:
Rotated molecule
can be superimposed on its mirror image

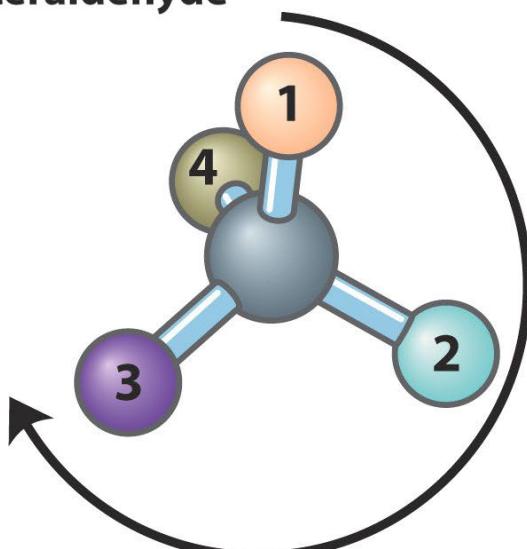
Atomene



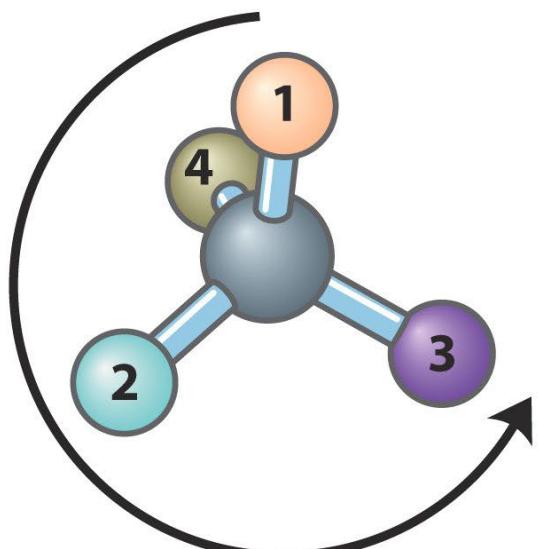
L-Glyceraldehyde



(S)-Glyceraldehyde



Clockwise
(R)



Counterclockwise
(S)

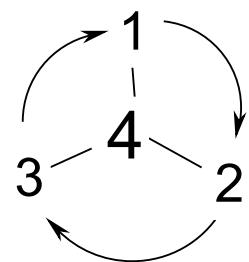
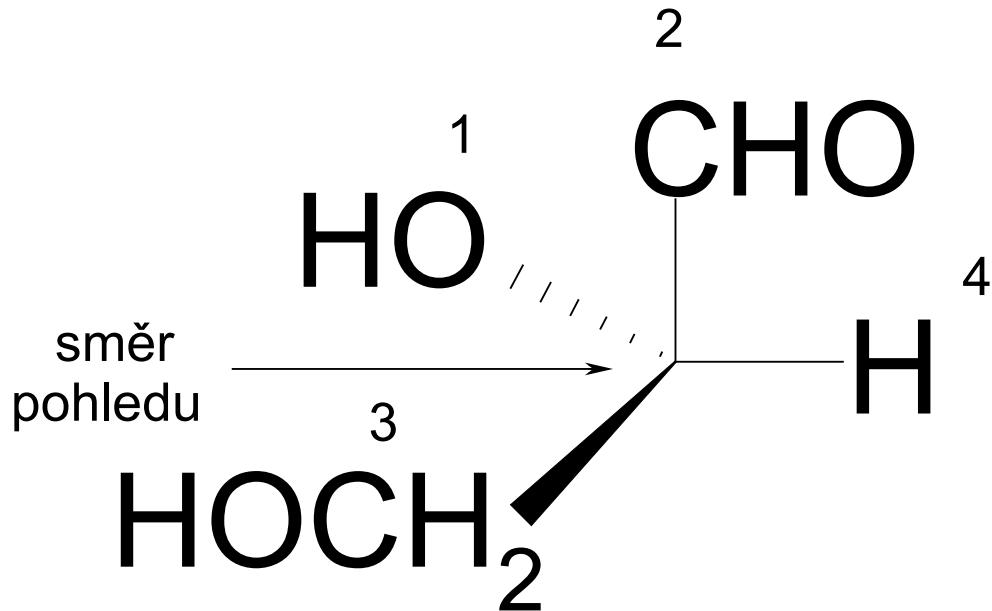
bzemerie

R,S – názvosloví

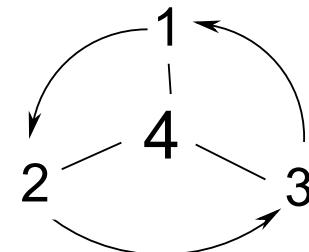
pořadí substituentů
se hodnotí podle
protonových čísel

označení R,S se uvádí
do závorky před název

(R)-glyceraldehyd



R

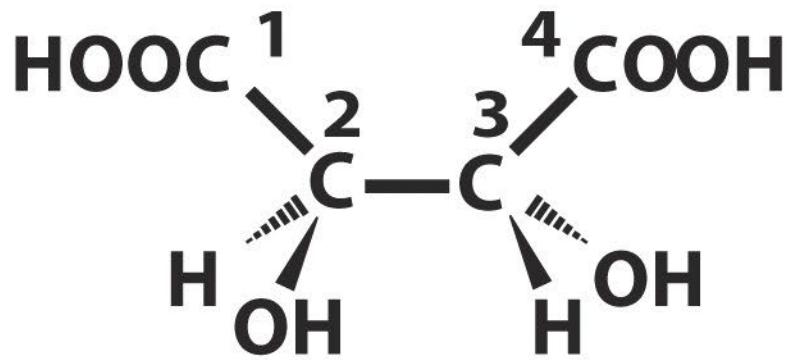


S

každý chirální uhlík se posuzuje zvlášť

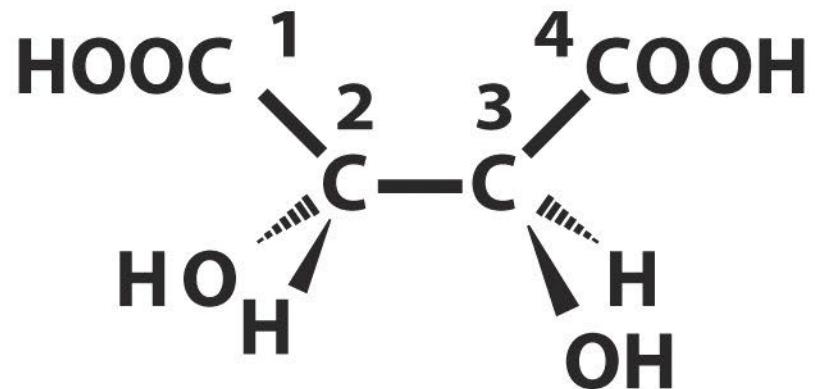
Izomerie

- Louis Pasteur – 1843



**(2R,3R)-Tartaric acid
(dextrorotatory)**

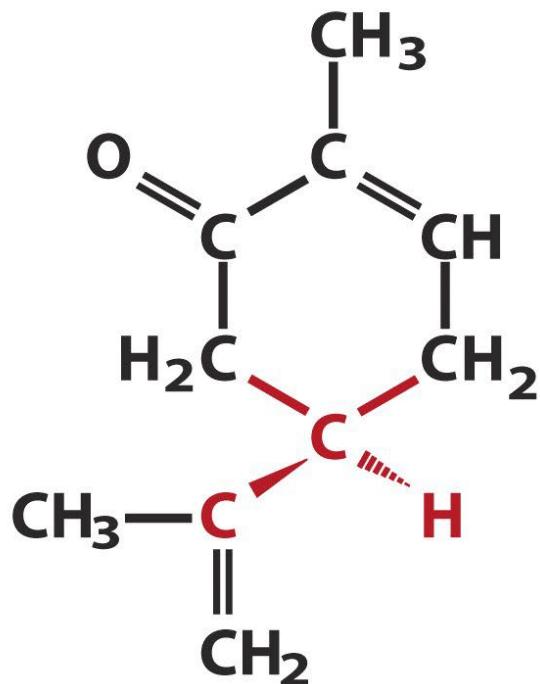
L-kyselina vinná
(pravotočivá)



**(2S,3S)-Tartaric acid
(levorotatory)**

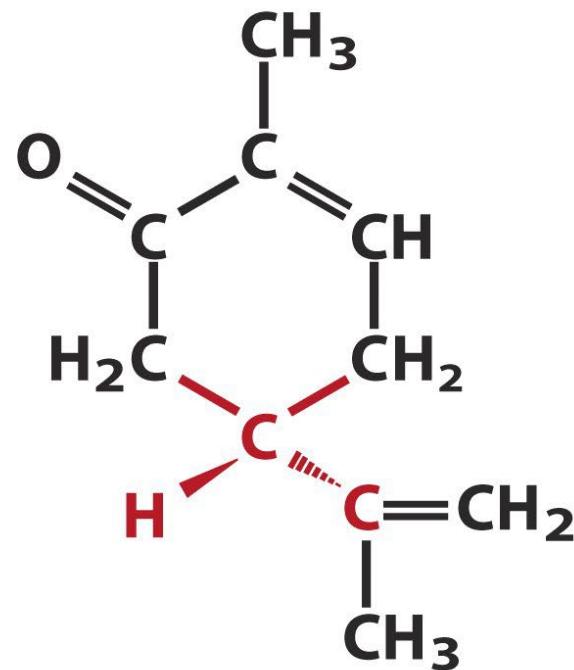
D-kyselina vinná
(levotočivá)

bomene



(R)-Carvone
(spearmint)

Máta



(S)-Carvone
(caraway)

Kmín

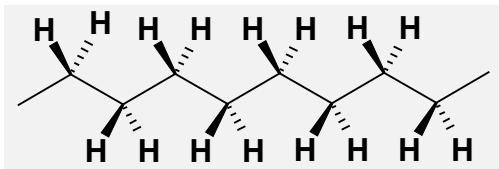
Konformace

D) KONFORMACE molekul

➤ konformery - různá prostorová uspořádání molekuly vzniklá rotací kolem jednoduchých vazeb

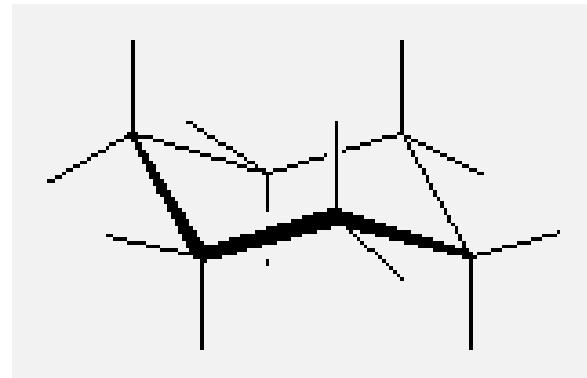
➤ ethan – zákrytová x nezákrytová

➤ cik-cak konformace dlouhých řetězců

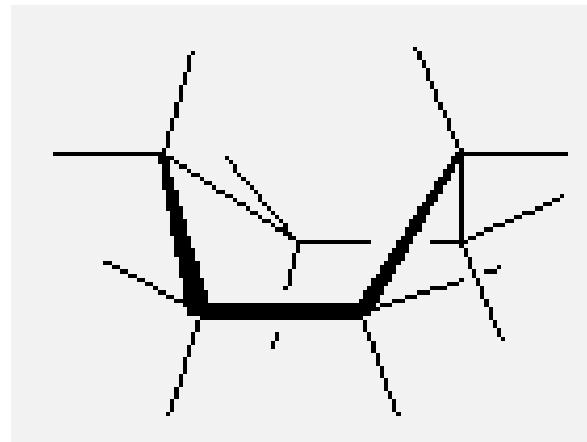


➤ cyklohexan – židličková x vaničková

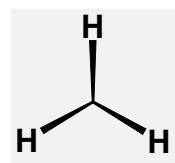
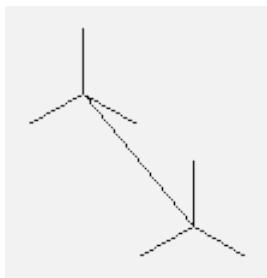
➤ stabilita, energetická výhodnost



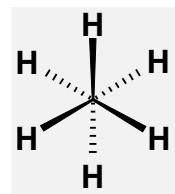
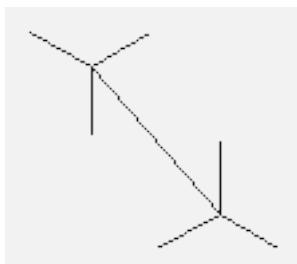
Židličková je výhodnější



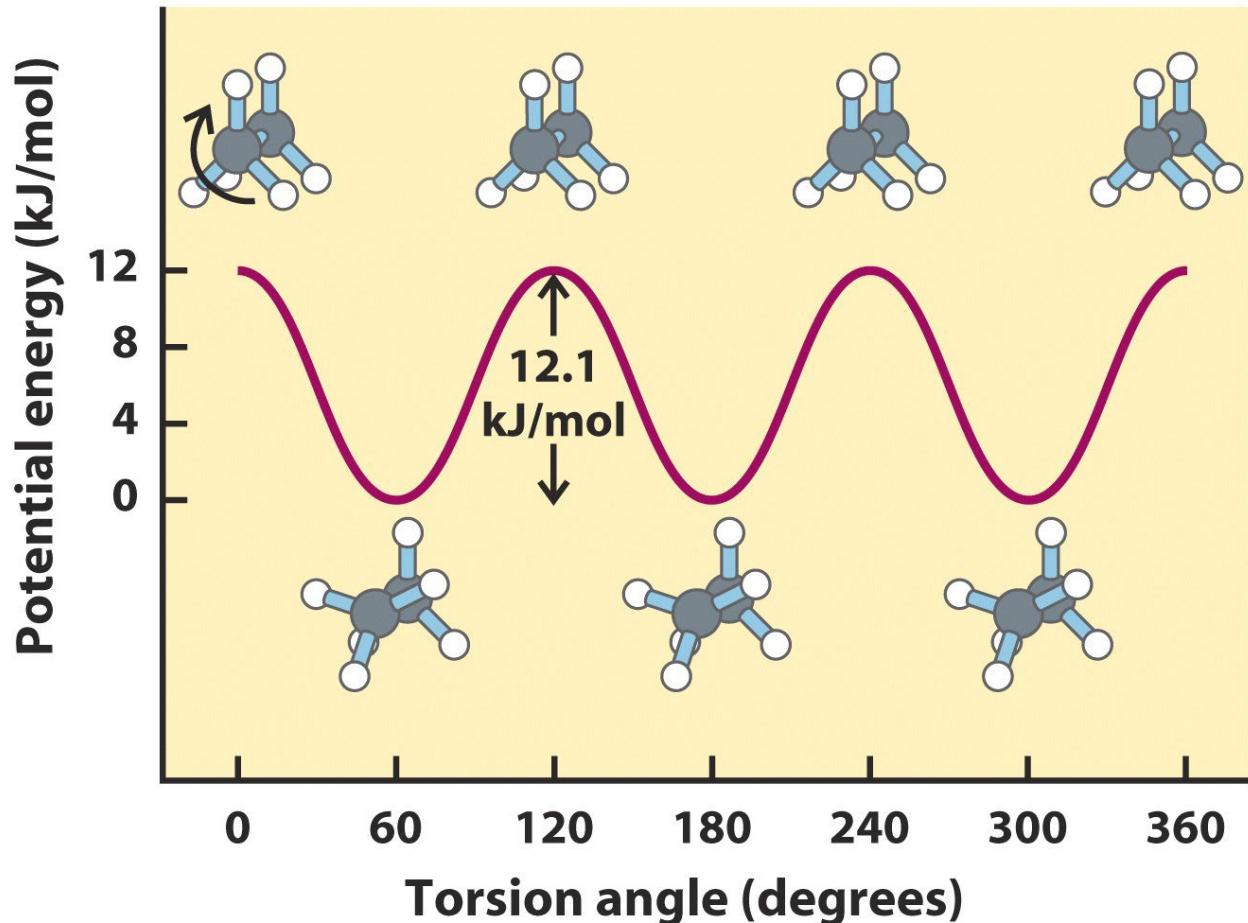
Konformace



Zákrytová



Nezákrytová je výhodnější



Chemické reakce

A) termické reakce (srážka, teplota)

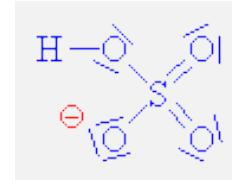
- **homolýza** (radikálové reakce) – $A : B \rightarrow A\cdot + B\cdot$ nepárový elektron
teplem nebo peroxidy
- **heterolýza** (iontové reakce) – $A : B \rightarrow A^+ + :B^-$ iont s elektronovým párem
- **nukleofilní činidla**
- **elektrofilní činidla**
- katalyzátory

Chemické reakce

nukleofilní činidlo

- má volné nevazebné elektronové páry, napadá místa s **NEDOSTATKEM** elektronů (polární vazby)

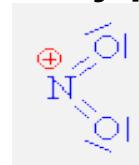
Např. I^- , Cl^- , OH^- , NH_3



elektrofilní činidlo

- schopnost přijmout elektronový pár, napadá místa s **PŘEBYTKEM** elektronů

Např. H^+ , Br^+ , ${}^+\text{CH}_3$, H_3O^+



- Lewisovy kyseliny – látky s elektronovým sextetem, tzn. neúplným elektronovým oktetem (Al_2O_3)
- elektrofilní charakter mají i části řetězce s parciálním kladným nábojem vzniklým důsledkem indukčního efektu, např. uhlík navázaný na halogen C-X, či na kyslík C-O.

Chemické reakce

Které činidlo bude úspěšnější?

Polární vazby – vznik parciálního náboje v důsledku polárnosti vazby

indukční efekt – vznik parciálního náboje v důsledku polárnosti vazby (záporný – halogeny, O, N, kladný – řídký jev, např. Mg) posun elektronů vlivem rozdílných elektronegativit se projevuje i na sousedních vazbách

mezomerní, rezonanční či konjugační efekt – interakce volného e- páru na funkční skupině s π e- dvojné vazby (konjugovaného systému dvojních vazeb)

Chemické reakce

B) fotochemické reakce (světlo)

- fotochemická přeměna 1,3-butadienu na cyklobutenu
- důležité biologické děje – např. fotosyntéza

Elementární reakce - 4 typy:

- **adice:** $A + B \rightarrow A - B$
- **eliminace:** $A \rightarrow B + C$
- **substituce:** $A - B + C \rightarrow A + B - C$
- **přesmyk:** $A \rightarrow B$

Chemické reakce

adice

- dochází k zániku násobné pí vazby a vzniku jiné sigma vazby
- přeměna nenasycených v nasycené, slučování dvou molekul, aniž se jiná odštěpuje
hydrogenace, hydratace, hydrohalogenace, aminace, karboxylace

eliminace

- dochází k zániku sigma vazby a vzniku pí vazby
- je opakem adice
dehydrogenace, dehydratace, dehydrohalogenace, deaminace, dekarboxylace

substituce

- poruší se vazba na jednom atomu a na témže atomu dojde k vytvoření nové vazby
nedochází ke změně počtu sigma ani pí vazeb

přesmyk

- přeskupení atomů v rámci jedné molekuly (např. za vysokých teplot)

Chemické reakce

V praxi se používá ještě označení řady dalších reakcí např.

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

Příklady reakčních mechanismů

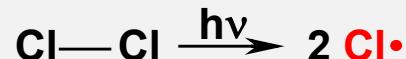
1. **radikálová substituce** – S_R – halogenace alkanů
2. **elektrofilní substituce** – S_E – nitrace benzen
3. **nukleofilní substituce** – S_N - alkylhalogenidy
4. **adice (radikálový mechanismus)** – A_R – hydrogenace ethenu
5. **elektrofilní adice** – A_E – bromace alkenů
6. **nukleofilní adice** – A_N – hydratace propynu
7. **eliminace** – E – dehydrohalogenace halogenderivátů uhlovodíků
8. **přesmyk**

Markovnikovovo pravidlo – při adici se nukleofilní část činidla (např. chlor) váže na C, který má méně vodíků

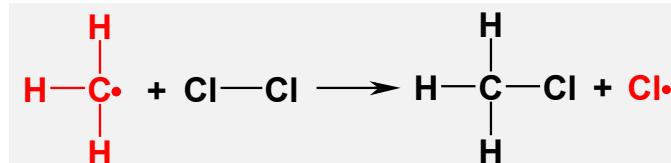
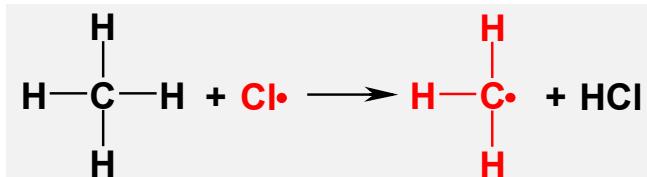
Zajcevovo pravidlo – reverze Markovnikovova pravidla platná při eliminaci

1. S_R – halogenace alkanů

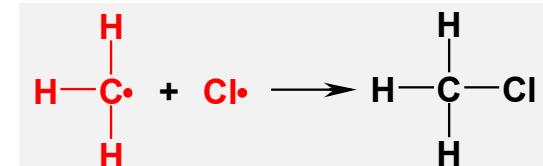
1. *Iniciace (vznik radikálů)*



2. *Propagace*

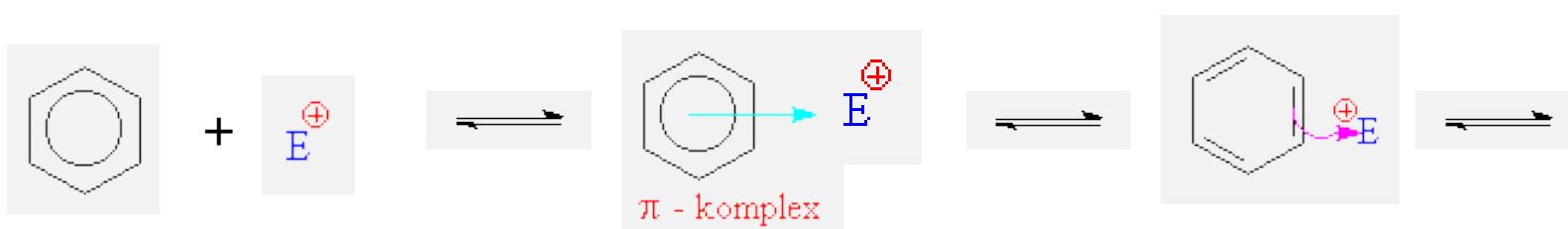
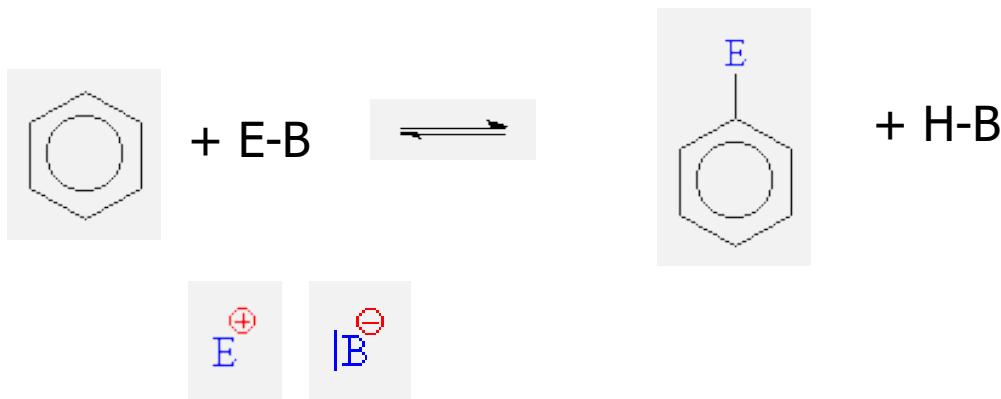


3. *Terminace (zánik radikálů)*

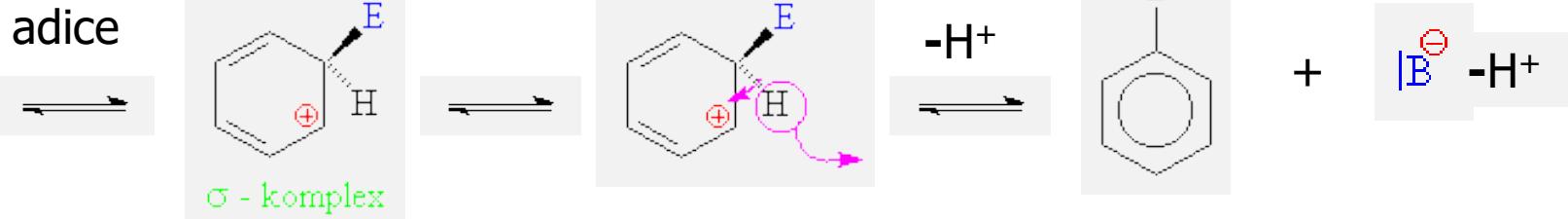


- jediný radikál chloru umožní vznik cca 5000 molekul = vysoká rychlosť
- řetězová reakce = vzniká směs produktů (chlor-, dichlor-, trichlor-, tetrachlor- methan)

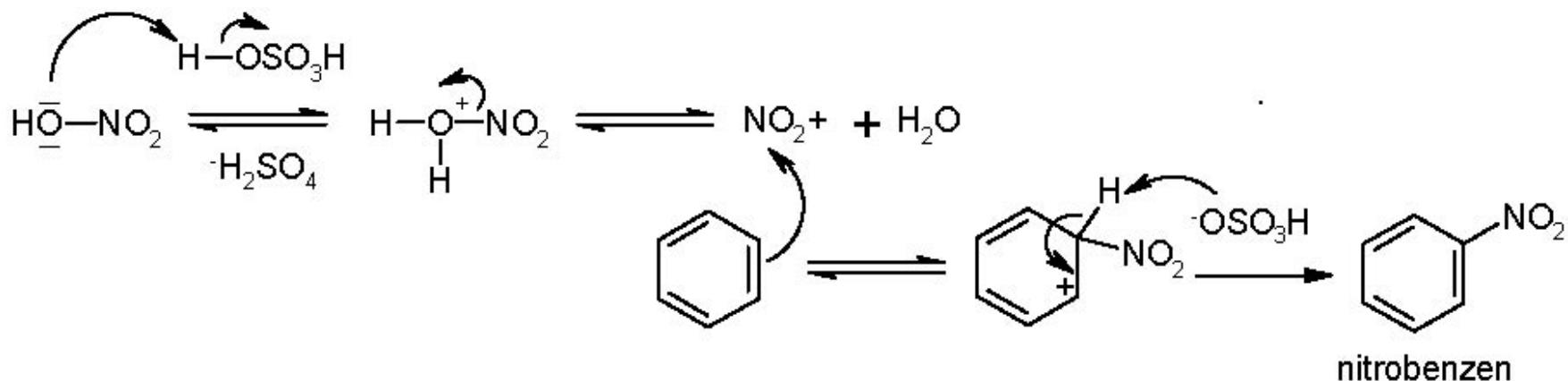
2. S_E –benzen



Elektrofilní činidlo



2. S_E – nitrace benzenu



Sulfonace – E činidlo je sulfoniový kationt $+SO_3H$, vzniká ze dvou molekul H_2SO_4

Halogenace – E činidlo je halogeniový kation (např. Br^+ , Cl^+) vzniká reakcí s železitými solemi ($Br_2 + FeBr_3$)

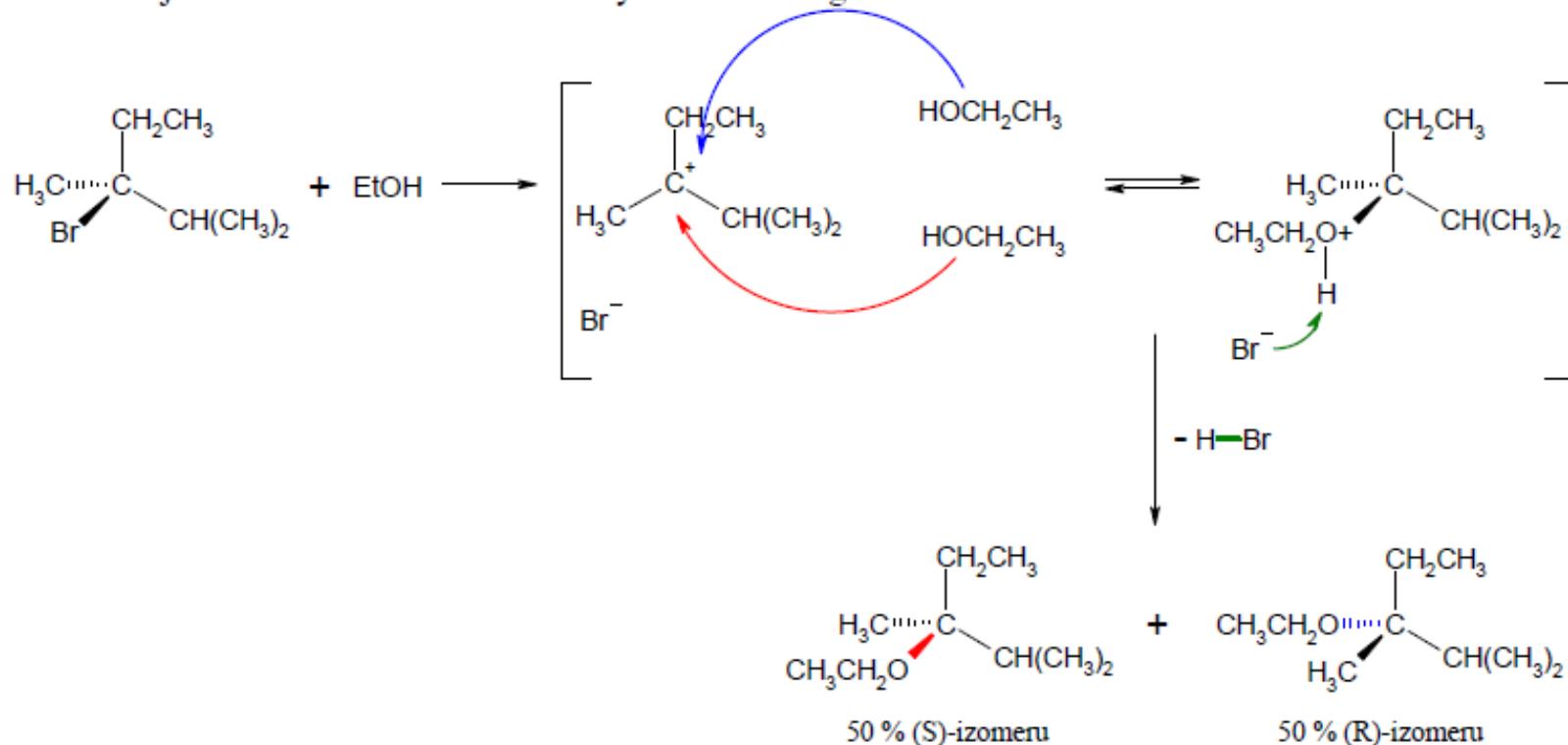
3. S_N - alkylhalogenidy

- S_{N1} – monomolekulární mechanismus
- S_{N2} – bimolekulární mechanismus

S_{N1} – substituce nukleofilní monomolekulární

Tímto způsobem probíhají solvolytické reakce – tj. reakce, kde rozpouštědlo je zároveň nukleofilem. Samozřejmě, že klasické uspořádání reakce substrát-rozpouštědlo-nukleofil je také možné.

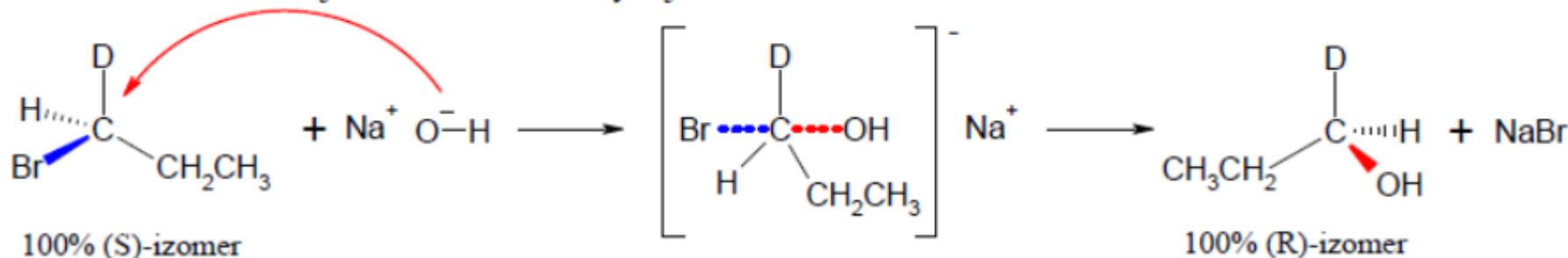
Mechanismus S_{N1} probíhá přes stadium karbokationu, který se tvoří v rychlost určujícím kroku reakce disociací výchozího halogenalkanu.



3. S_N2 - alkylhalogenidy

S_N2 – substituce nukleofilní bimolekulární

Mechanismus reakce je v tomto případě synchronní, tj. probíhá v jednom kroku a účastní se ho najednou obě molekuly – jak substrát tak nukleofil.



- S_{N1} - nízká koncentrace činidla, slabší nukleofilní činidlo a polární rozpouštědlo
- S_{N2} - vysoká koncentrace činidla, silné nukleofilní činidlo a nepolární rozpouštědlo.

4. A_R - alkeny

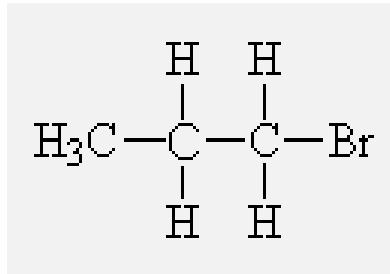
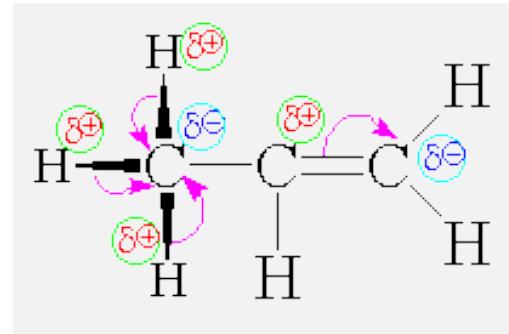
- *radikálová adice molekulového vodíku*
- *katalytická (Pt, Pd, Ni, zvýšená teplota, tlak)*
- *využití – ztužování tuků*

- *např. : hydrogenace ethenu*



4. A_R - alkeny

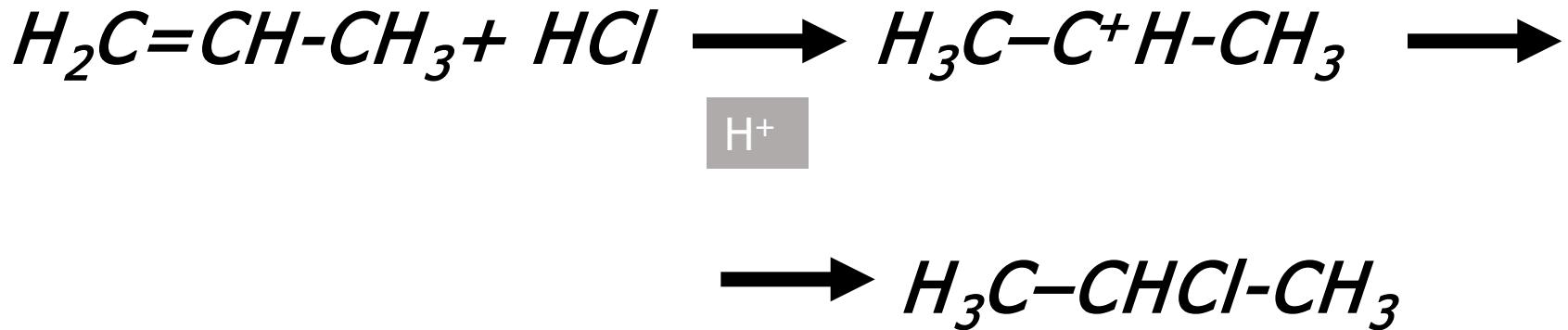
Hyperkonjugace (+M) - alkyllové skupiny se zapojují do konjugace s násobnou vazbou.
Na uhlíkovém jádru je parciální kladný náboj
Hyperkonjugace klesá v pořadí:
 $\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{CH}$



Kharashovo pravidlo: Při radikálové adici na alkeny se kladnější část činidla aduje na uhlík s menším počtem vodíků

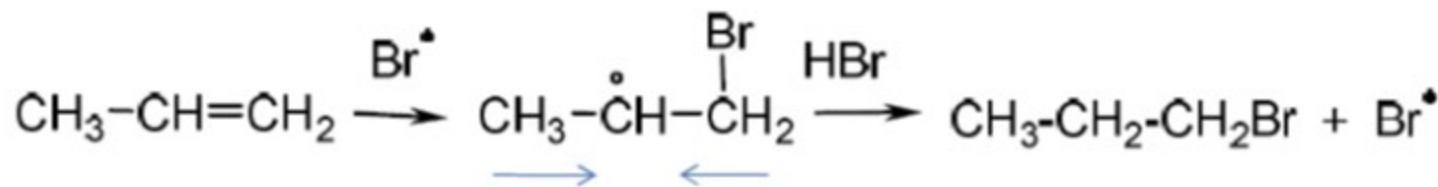
5. A_E – halogenace alkenů

- uhlovodíky obsahující dvojnou/trojnou vazbu mají hybridní orbitaly sp²
- C – 3 vazby σ a mezi uhlíky 1 vazba π
- vazba π – zvýšená elektronová hustota nad a pod spojnicí jader atomů
- "vhodný terč" pro elektrofilní činidlo
- adice probíhá dle Markovnikova pravidla – nukleofilní část činidla se váže na ten uhlík, kde je méně vodíků (čím substituovanější uhlík je tím je karbokationt stabilnější – indukční efekt)
- (u HBr probíhá adice radikálově proti Markovnikovovu pravidlu!)



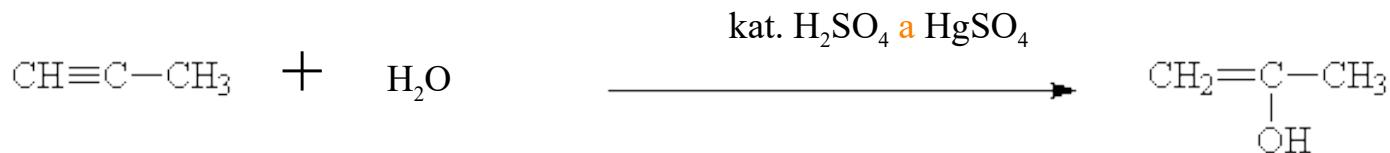
Kharaschovo pravidlo:

Při radikálové „adici“ na alkeny (pomocí HBr, R-SH) se kladnější část činidla vlivem vnějších podmínek (UV záření, přítomnost radikálů) „aduje“ na uhlík s menším počtem vodíků.



Po reakci alkenu s radikálem bromu vzniká stabilnější radikál. Tento radikál pak reaguje s molekulou bromovodíku tak, že vznikne produkt adice a radikál bromu, který se vrací do první reakce.

6. A_N - ALKYNY



Markovnikovovo pravidlo

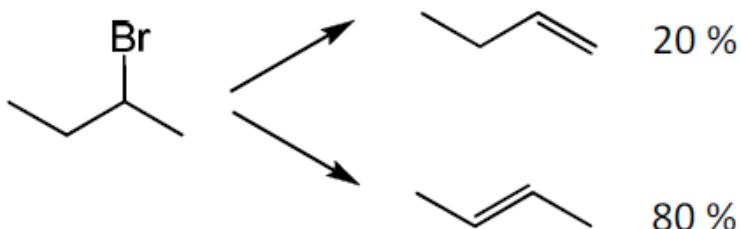
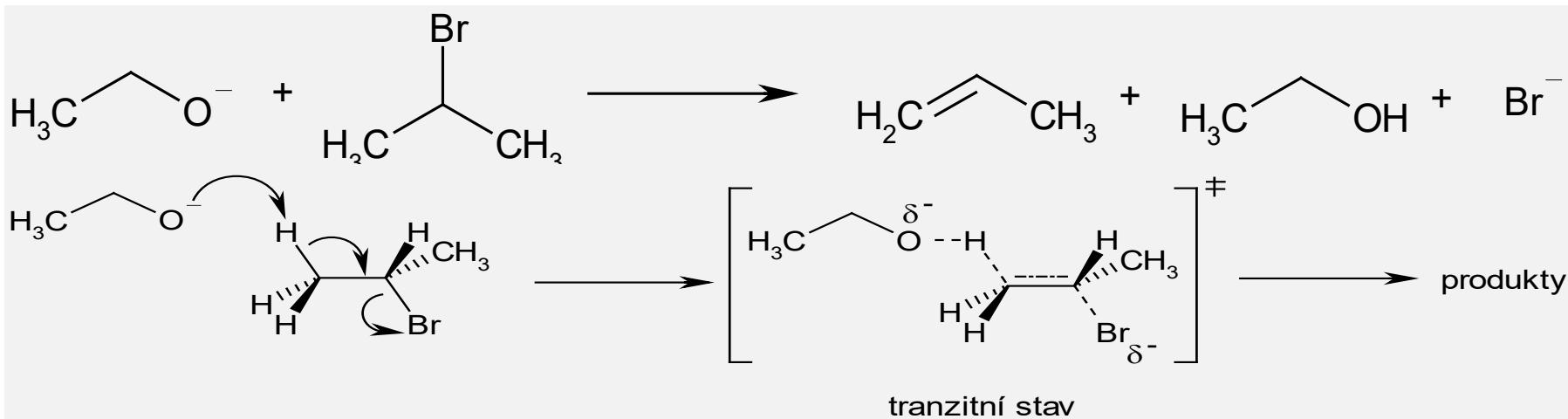
Adice může probíhat u alkynů i nukleofilním mechanismem:

- Uhlíková jádra v blízkosti trojně vazby jsou obnažená
- Hyperkonjugace

Látky s oxoskupinami:
Acetaldehyd + H₂O vzniká alkohol

7. E_N - alkylhalogenidy

- eliminace probíhá jako dehydrohalogenace, je zpravidla vyvolána silnou bazí.
- může nastat pouze na substrátu, který má na uhlíku v poloze 2 od uhlíku nesoucího halogen navázany vodík (β -vodík).
- je zpravidla vyvolána silnou bazí.
- Vodík se odštěpuje přednostně z toho atomu uhlíku, který nese nejméně vodíkových atomů (vzniká více substituovaný (stabilnější) alken, Zajcevovo pravidlo – důsledek větší stability odpovídajícího tranzitního stavu).



8. přesmyk

tzv. Claisenův přesmyk nastává při zahřívání arylallyletherů na vyšší teplotu – – přes 200°C bez přidání kyselého katalyzátoru

