

# Inovace studia molekulární a buněčné biologie reg. č. CZ.1.07/2.2.00/07.0354

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# LRR/CHPB2

## Chemie pro biology 2

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Reakce a reakční mechanismy v organické chemii

Lucie Szüčová

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

## Osnova:

homolytické a heterolytické štěpení,  
elektrofil, nukleofil  
adice, substituce, eliminace, přesmyk  
polymerace

## Klíčová slova:

reaktanty, produkty, meziprodukty,  
reakční mechanismus, chemická reakce,  
chemická rovnice

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

## Otázky před přednáškou:

Co je to chemická reakce?

Co je reakční mechanismus?

Jaký je rozdíl mezi chemickou reakcí a reakčním mechanismem?

Co je to polymerace?

Znáte nějaké produkty polymerace?



# Reakční mechanismus a chemická reakce

**Chemická reakce:** děj, při kterém dochází k zániku některých vazeb a vzniku vazeb nových. Výchozí sloučeniny (**reaktanty**) se mění na sloučeniny nové (**produkty**). Tato přeměna je také doprovázena změnou energie.

**Reakční mechanismus:** sled elementárních reakčních kroků, ze kterých se skládá **chemická reakce**. Podává nám informace o tom, které vazby se štěpí a které vznikají

Investice do rozvoje vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Rozdělení chemických reakcí v organické chemii

Chemická reakce je proces, při kterém zanikají chemické vazby reaktantů a vznikají chemické vazby produktů.

Reakce v organické chemii dělíme podle různých kritérií na:

- a) substituce (S)
- b) adice (A)
- c) eliminace (E)
- d) přesmyk

- 1) homolytické
- 2) heterolytické

- A) elektrofilní
- B) nukleofilní

Investice do rozvoje vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



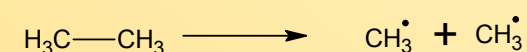
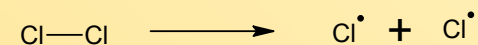
OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

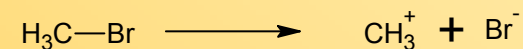
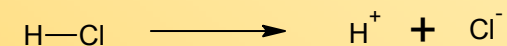
*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Způsob štěpení vazeb při chemické reakci

**1) homolytické:** štěpení kovalentní nepolární vazby (vazba sdílená el. párem) na dva tzv. volné radikály (každý má nepárový elektron), vazba se rozštěpí symetricky



**2) heterolytické:** štěpení polární kovalentní vazby, přičemž elektronegovnější partner si ponechá celý elektronový pár (nesymetrické štěpení) a vznikají karbanionty a karbokationty



Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*



# Nukleofilní a elektrofilní činidla, nukleofilní a elektrofilní reakce

**nukleofilní činidlo** (nukleofil) je takový reaktant (činidlo), který nese nevazebné el. páry anebo  $\pi$  elektrony, značíme  $\text{Nu}^-$

Tyto volné el. páry se nukleofil snaží „přeměnit“ ve vazebné **nukleofily** dělíme dále na **molekulové** (např.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) a **iontové** ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{X}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}^-$ ...), reakce se pak podle těchto reaktantů nazývá nukleofilní (např. adice, substituce, atd.)

**elektrofilní činidlo** (elektrofil) je takový reaktant (činidlo), který obsahuje celý nebo částečný kladný náboj – částice má elektronový deficit, dělí se na **molekulové** (např.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ , ..) a **iontové** ( $\text{F}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ...) částice

Reakce se pak podle těchto reaktantů nazývá elektrofilní (substituce, adice atd.), značíme  $\text{E}^+$

Velikost elektrofility je přímo úměrná elektronegativitě

Investice do rozvoje vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

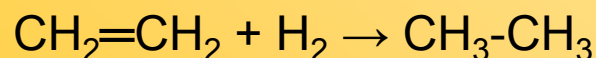
INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Adice, A

spočívá v připojování atomů nebo skupin na atomy vázané násobnými vazbami, aniž se při tom jiné částice odštěpují, tzn. zaniká vazba  $\pi$  a vznikají dvě vazby  $\sigma$

výsledkem adice je zjednodušení vazeb: z vazby dvojně vzniká vazba jednoduchá:

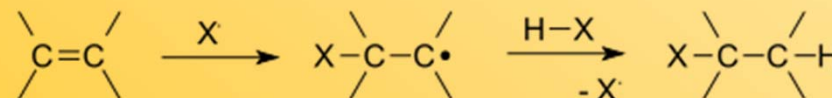
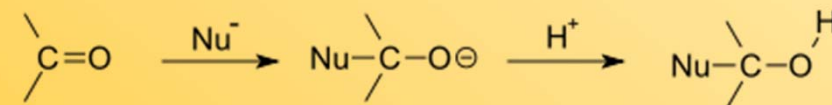
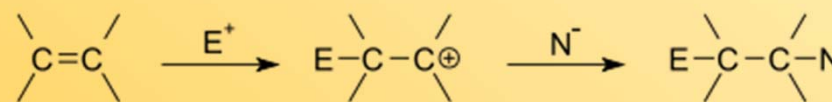


Adice může probíhat jako

adice elektrofilní  $A_E$

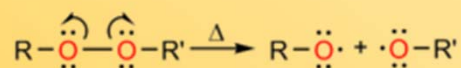
adice nukleofilní  $A_N$

adice radikálová  $A_R$

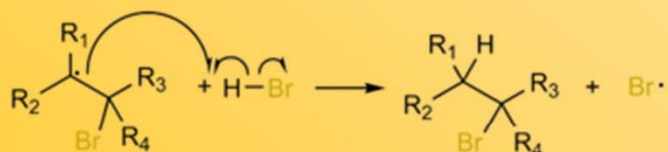
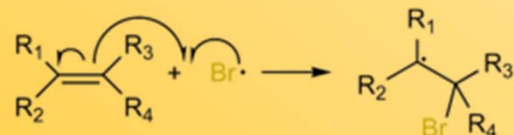


# Adice radikálová A<sub>R</sub>

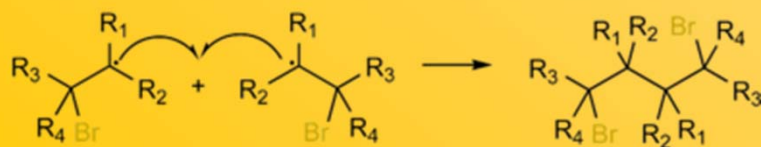
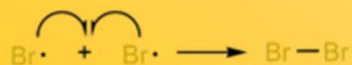
Initiation



Propagation



Termination



- Je jediným **nepolárním** mechanismem adice, při dostatečné reaktivitě radikálů probíhá radikálová adice řetězovým mechanismem

- Hlavními typy jsou elektrofilní a nukleofilní adice, radikálová se ale také uplatňuje v řadě případů, např. při reakci ethylenu (ethenu) s chlorem nebo bromem (za předpokladu vzniku radikálů z molekuly Br<sub>2</sub> nebo Cl<sub>2</sub> například působením UV záření)

- Na obrázku je uvedena alkoxy radikálová adice bromovodíku na alken. V této reakci došlo na začátku ke katalytickému přidání organického peroxidu a tím ke vzniku radikálů

Investice do rozvoje vzdělávání



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

# Adice elektrofilní $A_E$

- Elektrofilní adice nastává působením elektrofilu, tzn. činidla s elektronovým deficitem (a často kladným nábojem)
- Elektrofilní adice se uplatňuje například u reakcí alkenů s halogeny ( $X_2$ )
- Také u reakcí alkenů s halogenovodíky (HCl, HBr, HI)
- Hydratační reakce ( $H_2O$ )
- Hydrogenace ( $H_2$ )



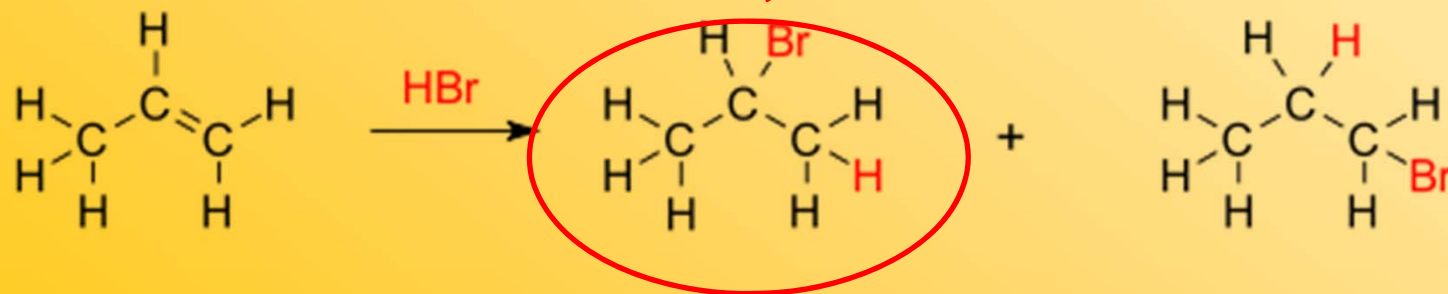
Investice do rozvoje vzdělávání

# Markovnikovo pravidlo

Platí při elektrofilní adici  
uplatňuje se například při adici HCl  
na dvojnou vazbu alkenů

toto pravidlo nám říká, že při elektrofilní adici se  
kladnější část činidla aduje na uhlík s větším  
počtem vodíků (čili např. H<sup>+</sup>)

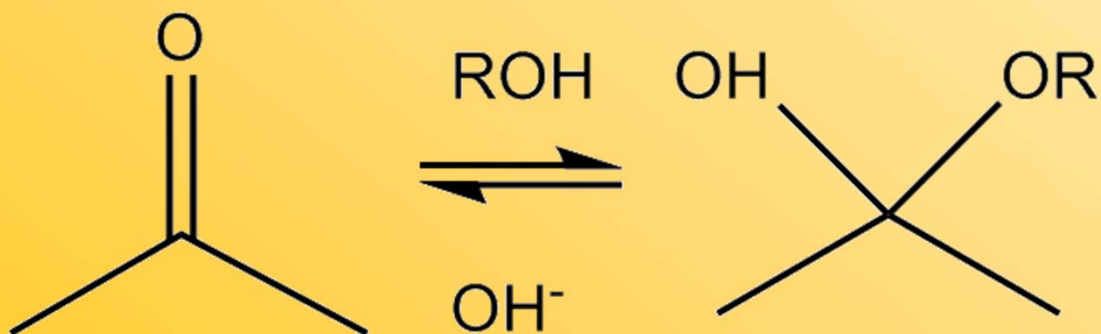
zformuloval ruský vědec Markovnikov v roce 1869



# Adice nukleofilní $A_N$

Je adiční reakce, při které se uplatňuje nukleofilní činidlo v roli reaktantu  
Je to zejména díky polaritě vazby mezi uhlíkem a dalším heteroatomem

Tento reakční mechanismus se uplatňuje především u karbonylů  
( aldehydy a ketony), dále pak u iminů a nitrilů



Investice do rozvoje vzdělávání

# Substituce, S

Funkční skupina nebo atom v konkrétní chemické sloučenině je nahrazen jinou skupinou nebo atomem

Elektrofilní  $S_E$

Nukleofilní  $S_N$  (může probíhat mechanismem  $S_{N1}$  nebo  $S_{N2}$ )

Existuje také substituce radikálová  $S_R$

Investice do rozvoje vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Substituce radikálová S<sub>R</sub>

vyžaduje vznik radikálového intermediátu

Tato substituce má tři fáze:

**a) Iniclace** (vznik volných radikálů činidla)

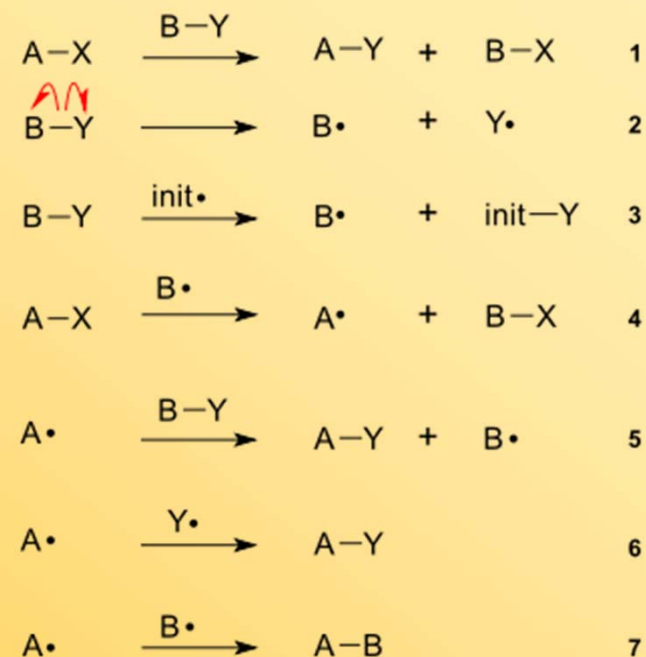
**b) propagace** (volné radikály činidla reagují se substrátem)

**c) terminace** (vzniklé volné radikály se rekombinují)

Volné radikály činidla vznikají v prvním kroku, iniciací, homolytickým štěpením to může začít velkou teplotou, zářením UV nebo přídavkem např. peroxidů

Příkladem takové reakce je substituce alkanů halogenem za iniciace UV zářením

Reakce může probíhat do jednoho až několika kroků (např. u chlorace methanu do třetího kroku v závislosti na např. množství činidla).





# Substituce nukleofilní $S_N$

Nastává, pokud s alifatickým substrátem reaguje nukleofil, tzn. činidlo s volným elektronovým párem  
Tato reakce může probíhat dvěma mechanismy

- a) monomolekulárním ( $S_N1$ )
- b) bimolekulárním ( $S_N2$ ) mechanismem

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Substituce nukleofilní S<sub>N</sub>1

monomolekulární reakce (S<sub>N</sub>1), krok určující rychlost reakce probíhá na **jedné** molekule

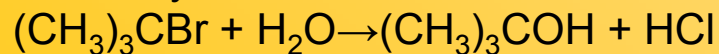
reakce se neobejde bez zformování tzv. „karbokationtu“ k čemuž dojde oddělením odcházející (leaving) skupiny

V dalším, rychlém kroku dochází k připojení nukleofilu na karbokationt a vznik produktu

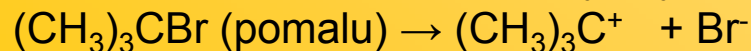
**I n v e s t i c e d o r o z v o j e v z d ě l á v á n í**  
nastává u terciálních alkylhalidů, u sekundárních a terciálních alkoholů (když je odstupující skupina vázána na terciální uhlík)

*hydrolýza terc-butylbromidu*

reakční rychlost závisí jen na koncentraci terc-butylbromidu



v prvním kroku vzniká terc-butylový kation:



a pak následně rychle vzniká hydroxoniový kation a terc-butanol



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Substituce nukleofilní S<sub>N</sub>2

tzv. bimolekulární mechanismus nukleofilní substituce reakce, kdy volný elektronový pár z nukleofilu napadá elektronově deficitní elektrofilní centrum a váže se na ně, přičemž odchází skupina jiná, kterou nazýváme jako „odcházející skupina“ (leaving group)

je to například reakce bromethanu s OH<sup>-</sup> ionty

Investice do rozvoje vzdělávání



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

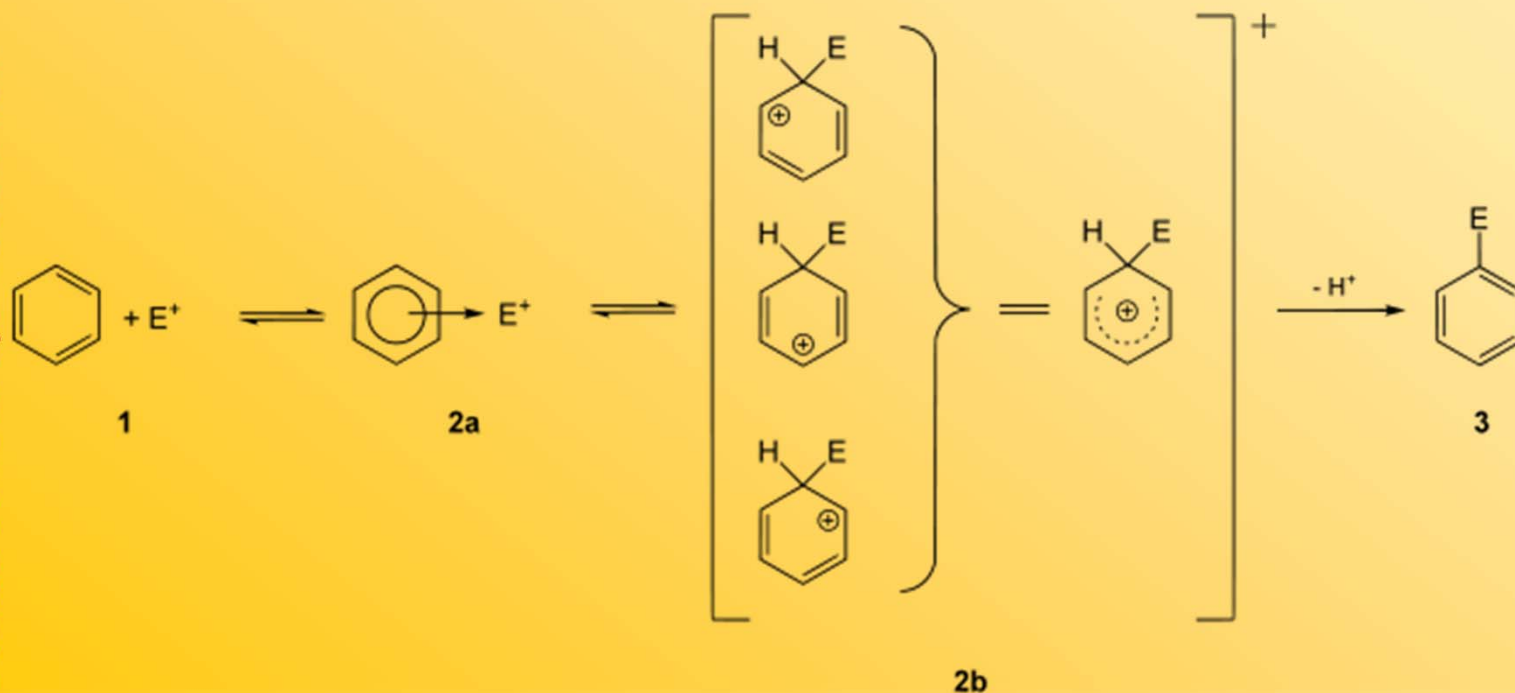
*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Substituce elektrofilní $S_E$

podléhají jí zejména aromatické uhlovodíky areny, je to pro ně typická reakce  
Reakce  $\pi$ -elektronového systému arenů s elektrofilním činidlem, které vzniká  
v průběhu reakce

vždy za přítomnosti katalyzátoru (umožní vznik elektrofilu)  
příklady: nitrace, halogenace, sulfonace, alkylace, acylace

Investice do rozvoje vzdělávání



Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

# Elektrofilní substituce $S_E$

charakter prvního substituentu udává polohu substituentu ve druhém reakčním kroku, podle toho dělíme substituenty na:

**Substituenty první třídy** – neobsahují násobnou vazbu  
Halogeny, alkyly,  $NH_2$ ,  $OH$ , řídí substituci do poloh ortho a para

**Substituenty druhé třídy** – obsahují násobnou vazbu, složitější, např.  $NO_2$ ,  $SO_3H$ ,  $CN$ ,  $COOH$ , řídí substituci do polohy meta

Investice do rozvoje vzdělávání



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Nitrace benzenu, $S_E$

Provádí se nitrační směsí ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ): akční agens:  $\text{NO}_2^+$  (nitroniový kation)

Náhrada atomu H na benzenovém kruhu nitroskupinou  $-\text{NO}_2$

Nitroniový kation atakuje benzenové jádro za vzniku tzv.  $\pi$  - komplexu, poté vzniká tzv.  $\sigma$  - komplex (kation je vázán na konkrétní atom C, od něž se postupně odštěpí proton, který spolu s hydrogensíranovým aniontem regeneruje  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (která působí tedy jen jako jakýsi katalyzátor celé reakce)

Investice do rozvoje vzdělávání



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

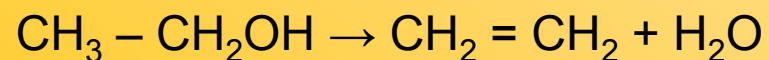
*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Eliminace E

je chemická reakce, při které, v protikladu k adici, vzniká dvojná (násobná) vazba

ze dvou sousedních uhlíkových atomů v molekule se odštěpí atomy nebo skupina atomů a mezi těmito dvěma uhlíkovými atomy vznikne násobná vazba

Tato reakce je v praxi často urychlována přítomností katalyzátoru



Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Přesmyk

při této reakci dochází k přestavbě struktury sloučeniny

reakce, při které jde o změnu jedné sloučeniny v jinou, pouhým přeskupením atomů uvnitř molekuly, aniž by se přitom změnil její souhrnný (sumární) vzorec



Jeden z nejznámějších přesmyků:  
**Přesmyk Claisenův**, kdy dochází k přesmyku z allylvinyl etheru na nenasycený karbonyl

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

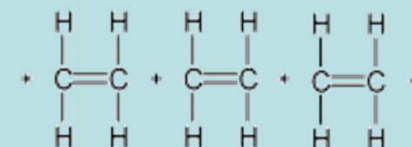


# Polymerace (polymerizace)

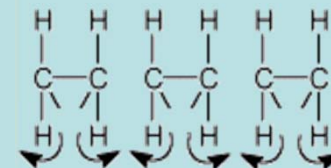
reakce, při které z malých jednoduchých molekul (monomerů) vznikají velké složité molekuly s velkou Mr (polymery) makromolekuly mohou vytvářet molekuly s násobnými vazbami základní kostrou makromolekuly je řetězec složený z několika tisíc uhlíkových atom

proces polymerace spočívá v zániku dvojných vazeb a vzájemném pospojování molekul (základních stavebních jednotek) této velké makromolekuly

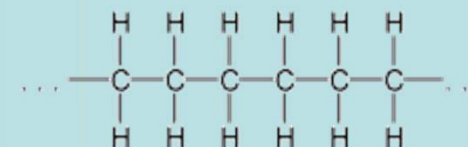
1. Monomer (ethylen)



2. Dvojná vazba zanikne



3. vznik polymeru (polyethylen)



Investice do rozvoje vzdělávání

# Polymerizace

základní reakce pro výrobu plastů a umělých vláken, laků, polyesterů, laminátů a v lékařství vyskytuje se též v procesech v živé přírodě, např. při biosyntéze polysacharidů a proteinů

Pokud se při polymerizaci používá pouze jeden monomer, jde o **homopolymerizaci**, pokud je monomerů více, jedná se o kopolymerizaci

Výsledkem kopolymerizace dvou monomerů může být podle podmínek **statistický kopolymer** (oba monomery se v řetězci střídají náhodně), **alternující kopolymer** (oba monomery se v řetězci střídají pravidelně), **blokový kopolymer** (oba monomery tvoří delší souvislé úseky řetězce)

Investice do rozvoje vzdělávání



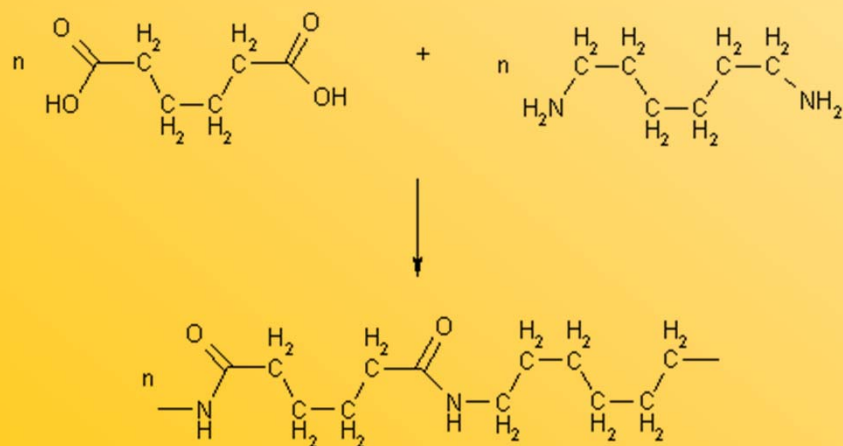
*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Polykondenzace

reakce při které reagují dva stejné nebo různé monomery, které obsahují dvě nebo více reakčních funkčních skupin

V průběhu reakce nevzniká jenom polymer, ale i nízkomolekulární produkt (voda, methanol, amoniak)

Takto se připravují plasty bakelit a Nylon 66



Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Efekty ovládající reaktivitu organických sloučenin

**substituční efekt:** určitá část molekuly se považuje za tzv. **substituent** a zkoumá se jeho vliv na zbytek molekuly:

- a) indukční efekt
- b) mezomerní efekt
- c) sterický efekt

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Indukční efekt

posun valenčních elektronů u polárních vazeb  
má vliv i na vazby sousední

atomy nebo funkční skupiny, které přitahují  
valenční elektrony silněji, než by je na  
jejich místě přitahoval vodík, mají tzv. **záporný  
indukční efekt –I**

jsou to například skupiny: . -F, -Cl, -Br, -I, -OR,  
-NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>

atomy nebo funkční skupiny, které tedy přitahují  
valenční elektrony slaběji než H na  
jejich místě mají tzv. **kladný indukční efekt +I**

jsou to například Mg, Li, alkyly (R),  
tzn. skupiny a atomy nabitě kladně přitahují  
elektrony nejvíce

Investice do rozvoje vzdělávání



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Mezomerní efekt

**Mezomerní efekt (rezonanční, konjugační efekt)** je vlastnost substituentů nebo funkčních skupin v chemických sloučeninách způsobit posun volných elektronových párů nebo  $\pi$ -elektronů konjugovaného systému dvojných vazeb výsledkem je vznik tzv. rezonančních struktur

- a) **kladný M+** (substituenty s volnými el. páry) (-F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SH, -SR)
- b) **záporný M-** (obsahují polarizovatelnou nás. vazbu, odebírají elektrony) (-CH=O, -RC=O, -C(OH)=O, -C(OR)=O, -C(NH<sub>2</sub>)=O, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -C≡N)

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

Děkuji Vám za pozornost

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*