

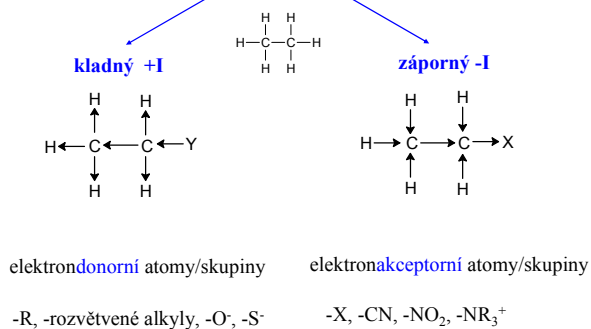
Elektronové posuny

Indukční a mezomerní efekt

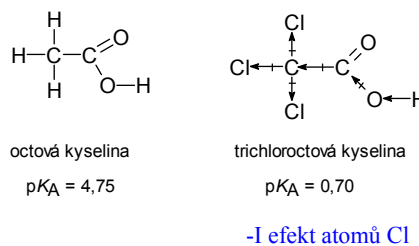
Indukční efekt (I-efekt)

- posun vazebných σ elektronů v kovalentních vazbách
- vyvolaný (indukovaný) polární kovalentní vazbou
- týká se jen vazeb
- účinek klesá se vzdáleností od polární vazby

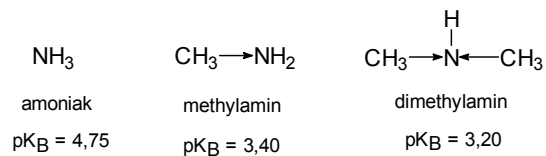
Indukční efekt



Indukční efekt a síla kyselin



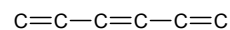
Indukční efekt a bazicita aminů

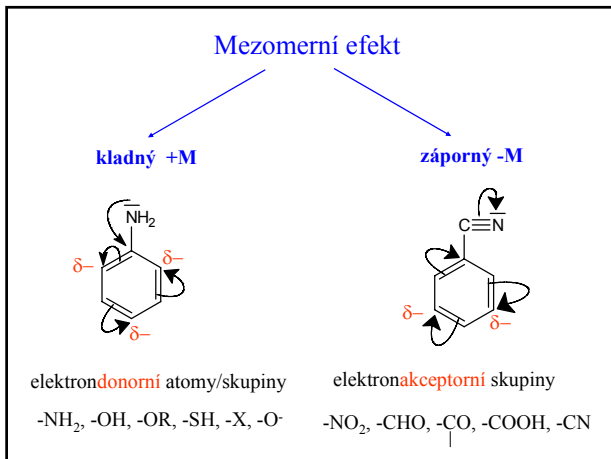


rostou bazické vlastnosti

Mezomerní efekt (M-efekt)

- posun vazebných π elektronů nebo nevazebných elektronových párů
- týká se jen π vazeb
- efekt polární skupiny přenášen po konjugovaném systému





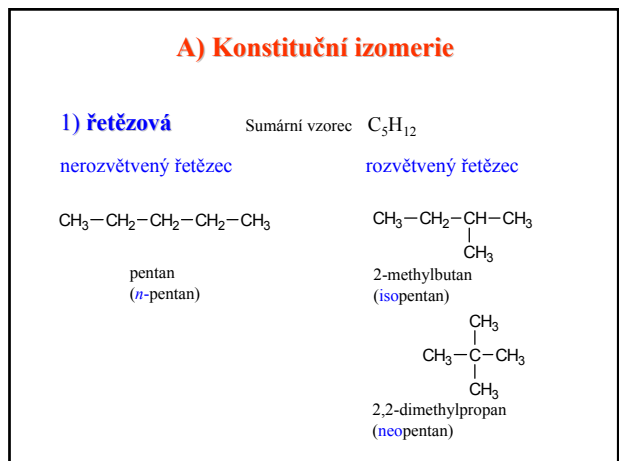
Struktura organických sloučenin

Izomerie a konformace

- ### Organické sloučeniny
- **Sumární vzorec** (druh a počet atomů v molekule)
 - **Struktura**
 - a) konstituce
 - b) konfigurace (stereostruktura)
 - c) konformace

- ### Konstituce
- pořadí atomů a typy vazeb v molekule
- ### Konfigurace
- prostorové uspořádání atomů/skupin atomů v molekule
- ### Konformace
- prostorové uspořádání molekuly, dané rotací kolem jednoduché vazby

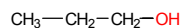
- ### Izomerie
- jev, kdy dvě nebo více sloučenin (**izomery**) se **stejným** sumárním vzorcem mají **odlišnou** strukturu, tj.
 - a) konstituci
 - b) konfiguraci
 - a tedy i **odlišné** fyzikální a chemické vlastnosti



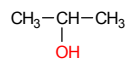
A) Konstituční izomerie

2) **polohová** sumární vzorec C_3H_8O

a) různá poloha substituentu



propan-1-ol

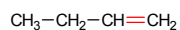


propan-2-ol
(isopropanol, isopropylalkohol)

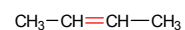
A) Konstituční izomerie

2) **polohová** sumární vzorec C_4H_8

b) různá poloha násobné vazby



but-1-en

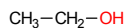


but-2-en

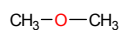
A) Konstituční izomerie

3) **Skupinová** sumární vzorec C_2H_6O

různé charakteristické/funkční skupiny



ethanol



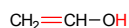
methoxymethan
dimethylether

A) Konstituční izomerie

4) **tautomerie** sumární vzorec C_2H_4O

a) odlišná poloha H a poloha a druh dvojné vazby (C=O a C=C)

enolforma



vinylalkohol

ketoforma / oxoforma



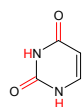
acetaldehyd

A) Konstituční izomerie

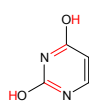
4) **tautomerie** sumární vzorec $C_4H_4N_2O_2$

b) odlišná poloha H a poloha a druh dvojné vazby (C=O a C=N)

laktam



laktim



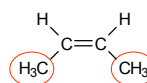
B) Konfigurační izomerie (stereoizomerie)

- stejný sumární vzorec a konstituce
- různá konfigurace

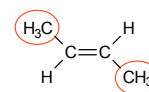
1) **geometrická (cis-trans)**

- odlišná poloha ligandů

a) na dvojné vazbě



cis-but-2-en

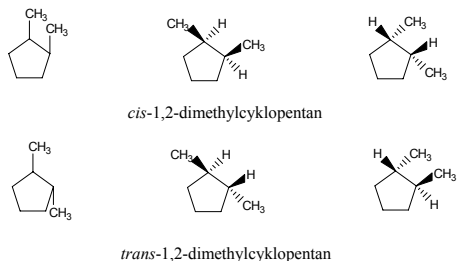


trans-but-2-en

B) Konfigurační izomerie (stereoizomerie)

1) geometrická (cis-trans)

b) na kruhu



B) Konfigurační izomerie (stereoizomerie)

2) optická (izomerie na asymetrickém uhlíku)

chirální molekuly

(neztotožnitelné se svým zrcadlovým obrazem)

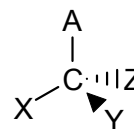
optické antipody (enantiomery)

Optické antipody

- molekuly s nedostatečnou souměrností
- nejčastěji přítomnost aspoň jednoho asymetrického atomu uhlíku C*

Asymetrický/chirální atom uhlíku

- hybridizace sp^3
- čtyři rozdílné substituenty

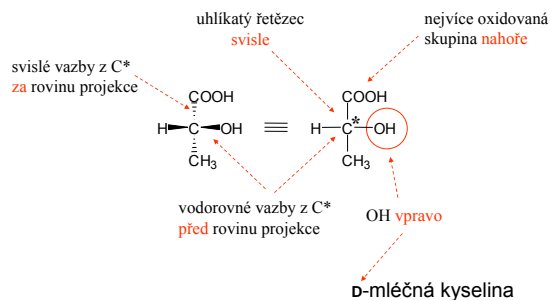


Optické antipody

- **opticky aktivní**
různé otáčení roviny lineárně polarizovaného světla
(o stejný úhel v opačném směru)
- **antipod**
(-) levotočivý (+) pravotočivý
- fyzikálně-chemické vlastnosti většinou shodné

Fischerova projekce

mléčná kyselina (2-hydroxypropanová kyselina)



Optické antipody

Počet možných enantiomerů 2^n

kde n ... počet C^*

Racemická směs (racemát)

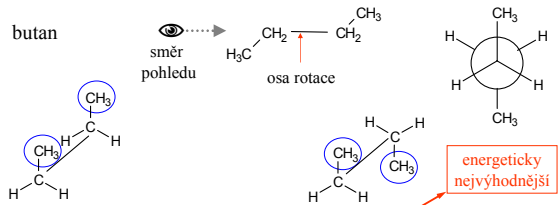
- směs enantiomerů v poměru 1:1
- opticky inaktivní
- např. D,L-mléčná kyselina nebo (±)-mléčná kyselina (produkt mléčného kvašení)

Biologicky funkční bývá jen jedna konfigurace opticky aktivní látky.

C) Konformace

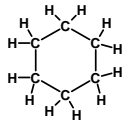
konformery

- různé, energeticky odlišné stavy molekul téže látky



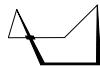
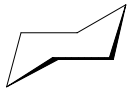
zákrytová (souhlasná) konformace nezákrytová (nesouhlasná)

Konformace cyklohexanu C_6H_{12}



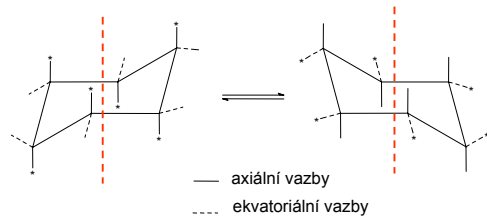
- Židličková

- Vaničková



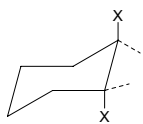
Židličková konformace cyklohexanu

- 6 axiálních a 6 ekvatoriálních vazeb
- objemné skupiny v polohách ekvatoriálních

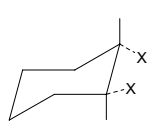


Geometrická konfigurace u cyklohexanu

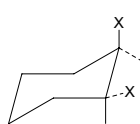
- **cis-izomer**: 1 substituent axiální a 1 substituent ekvatoriální
- **trans-izomer**: oba substituenty ve stejné poloze



trans-izomer



trans-izomer



cis-izomer

Heterocyklické sloučeniny

Sloučeniny s heteroatomem v cyklu

Názvosloví heterocyklů

- Triviální
- Systematické
 - předponou - typ heteroatomu
např. **ox-(a)-** kyslík, **thi-(a)-** síra, **az-(a)-** dusík
 - příponou – velikost kruhu a jeho ne-/nasycenost
např. **-ol** zcela nenasycené 5členné heterocykly
- Číslování heterocyklu od heteroatomu
v pořadí O - S - N

Vlastnosti heterocyklů

- Nejstabilnější 5 a 6členné heterocykly.
- **Nasycené** heterocykly vlastnostmi podobné alifatickým sloučeninám
(např. cyklické sekundární aminy, cyklické ethery)
- Maximálně nenasycené heterocykly jsou stabilnější - **pseudoaromatický charakter**

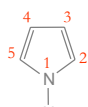
5členné cykly s 1 heteroatomem



furan



thiofen

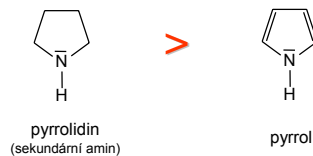


pyrrol
azol

- Rovinné uspořádání atomů
- Volný elektronový pár heteroatomu zapojen do konjugace s π -elektrony (splněno Hückelovo pravidlo)

Pseudoaromatický charakter heterocyklů

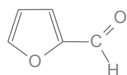
- Snadná S_E v sousedství heteroatomu
- Pokles zásaditých vlastností v porovnání s nasyčenými cykly:



Deriváty furanu



tetrahydrofuran
rozpouštědlo

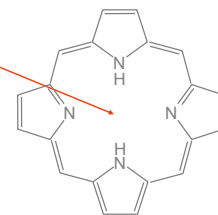


furfural
2-furaldehyd

Deriváty pyrrolu

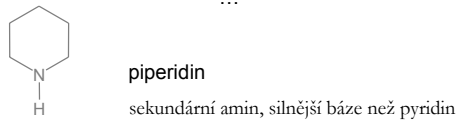
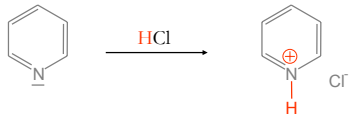
Stavební složka pyrrolových barviv

- chlorofyl (Mg)
- hem (Fe)
- vitamin B₁₂ (Co)

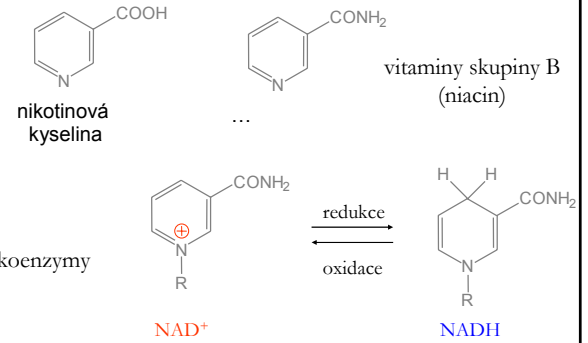


porfin (cyklický tetrapyrrol)

Pyridin - slabá báze

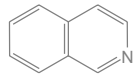
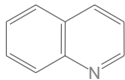


Deriváty pyridinu



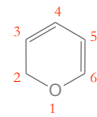
Chinolin

Isochinolin

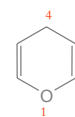


Jsou bazické?

Pyran

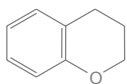


2H-pyran



4H-pyran

Deriváty pyranu



chroman

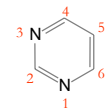
vitamin E



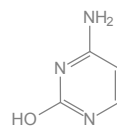
tetrahydropyran

pyranosy

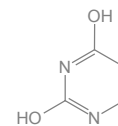
Pyrimidin



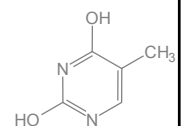
Pyrimidinové báze



cytosin
4-aminopyrimidin-2-ol

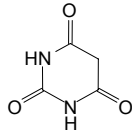


uracil
pyrimidin-2,4-diol



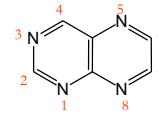
thymin
5-methylpyrimidin-2,4-diol

Barbiturová kyselina



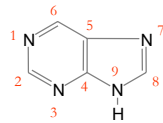
pyrimidin-2,4,6-triol

Pteridin



pyrimidin + pyrazin

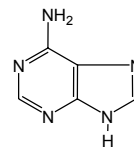
Purin



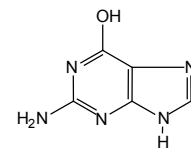
pyrimidin + imidazol

Deriváty purinu

Purinové báze

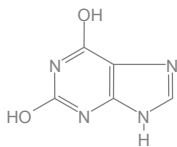


adenin
purin-6-amin

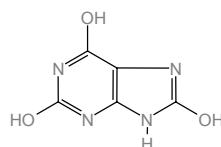


guanin
2-aminopurin-6-ol

Deriváty purinu



xanthin
purin-2,6-diol



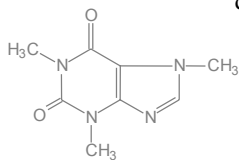
močová kyselina
purin-2,6,8-triol

Alkaloidy

- heterocyklické sloučeniny
- vždy obsahují aspoň jeden dusíkový atom
- většinou bazický charakter
 - al-kal-oid = zásadám podobný*
- nerozpustné ve vodě
- rozpustné jejich soli
- většinou toxické
- produkované vyššími rostlinami

Purinové alkaloidy

Kofein (v kávě, čaji, kole) - stimulace CNS,
diuretikum



1,3,7-trimethylxanthin

Tropanové alkaloidy

Atropin (rulík zlomocný) - spasmolytikum, rozšiřuje zornice

Kokain (koka) - anestetické účinky, přechodně psychostimulans

Crack - volná báze kokainu



rulík zlomocný
Atropa belladonna

Námelové alkaloidy

- deriváty lysergové kyseliny
- obsažené v námelu (přezimovací forma houby paličkovice nachové parazitující na žitě)

LSD (diethylamid lysergové kyseliny)

– halucinogenní droga

námel



Opiové alkaloidy



opium - zaschlá šťáva z poraněných nezralých makovic, směs alkaloidů

- **Morfin** – silné analgetikum, návykový
- **Kodein** - methylether morfinu, antitusikum
- **Heroin** - diacetylmorfin, velmi návyková droga
- **Papaverin** – spasmolytikum

Příklady ostatních alkaloidů

- **Nikotin** (v tabáku) též insekticidní účinek
- **Koniin** – v bohlelavu († Sokrates)



- **Chinin** – lék proti malárii
- **Strychnin** – jed na hlodavce
- **Tubokurarin** – šípový jed, uvolnění svalů při operacích
- **Muskarin** – muchomůrka červená

