TRENČIANSKA UNIVERZITA A. DUBČEKA V TRENČÍNE
Fakulta priemyselných technológií v Púchove

Ing. Petra Skalková, PhD. a kolektív

ORGANICKÁ CHÉMIA

Pracovný zošit

TnU AD
P ú c h o v

TRENČIANSKA UNIVERZITA A. DUBČEKA V TRENČÍNE
Fakulta priemyselných technológií v Púchove

Ing. Petra Skalková, PhD. a kolektív

ORGANICKÁ CHÉMIA

Pracovný zošit

2009

© Ing. Petra Skalková, PhD.
Doc. Ing. Iva Sroková, CSc.
Prof. Ing. Vendelín Macho, DrSc.
Doc. Ing. Katarína Špirková, PhD.
RNDr. Viera Mazíková

Recenzenti: Prof. Ing. Michal Uher, DrSc., Doc. Ing. Viktor Milata, CSc.

Vysokoškolské skriptá vydala Fakulta priemyselných technológií v Púchove, TnU AD v Trenčíne.

Predslov

Skriptum z Organickej chémie – pracovný zošit, je určené pre poslucháčov vysokoškolského bakalárskeho štúdia na fakulte priemyselných technológií Trenčianskej univerzity A. Dubčeka, ako aj na iných fakultách technického smeru resp. materiálového inžinierstva, kde sa prednášajú predmety Organická chémia alebo Organická chémia materiálov. Používať ho môžu študenti pri príprave na seminárne cvičenia z uvedených predmetov a tiež ako pomôcku pri príprave na skúšku.

Skriptum obsahuje kapitoly : názvoslovie a stereochémia, nasýtené a nenasýtené uhľovodíky, aromatické uhľovodíky, deriváty uhľovodíkov (halogén a hydroxyderiváty), étery, karbonylové zlúčeniny, karboxylové kyseliny, dusíkové zlúčeniny a organické zlúčeniny síry.

Skriptum umožní poslucháčom priamo v texte doplňovať vzorce a rovnice.

Pri tejto príležitosti autori zároveň ďakujú recenzentom tejto učebnej pomôcky a to prof. Ing. Michalovi Uherovi, DrSc. a Doc. Ing. Viktorovi Milatovi, DrSc. z fakulty Chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave za odborné posúdenie, cenné rady a pripomienky.

V Púchove, marec 2009 Autori

1 Názvoslovie a stereochémia

Tradícia, história a špecializácia spôsobili, že sa v organickej chémii používa viac typov názvoslovia, napríklad triviálne, systémové substitučné, skupinové, zámenné a iné.

Prvý medzinárodný kongres pre úpravu chemického názvoslovia sa konal v dňoch 19. – 22. apríla 1892 v Ženeve. V tom čase sa pre asi 60 000 známych organických zlúčenín dohodlo 62 pravidiel tak, že každá z týchto zlúčenín mala svoj oficiálny názov. Položil sa tým základ dnešnému *ženevskému názvosloviu*.

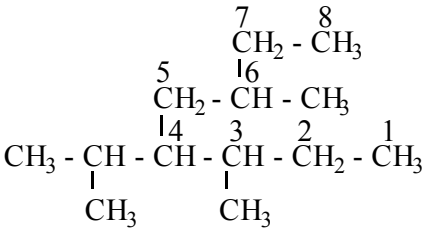
V súčasnosti platí pre názvoslovie uhľovodíkov viac ako 150 pravidiel (Pravidlá IUPAC, 1975). Najnovšie pravidlá slovenského názvoslovia sú uvedené v literatúre *J. Heger, F. Devínsky: Názvoslovie organických zlúčenín, Univerzita Komenského, Bratislava 2000* ako aj na webovej stránke Slovenskej chemickej spoločnosti www.*schems.sk*-Pedagogika-Názvoslovie.

V organickej chémii sa najčastejšie používajú názvy vyjadrujúce substitúciu, ktoré sa tvoria z názvov základného uhľovodíka. Budeme sa nimi zaoberať aj my, preto si teraz zopakujeme hlavné zásady tvorby názvov *acyklických, cyklických* a *aromatických* uhľovodíkov.

1. Názvy prvých štyroch nasýtených acyklických uhľovodíkov všeobecného vzorca C_nH_{2n+2} sú triviálne (Tab. 1), ostatné sú tvorené z kmeňa gréckej číslovky a z prípony – *án*, napr. heptán.
2. Názvy jednoväzbových skupín (uhľovodíkových radikálov) sú odvodené od názvu alkánu nahradením prípony – *án* príponou – *yl*, napr. *heptyl*.
3. Názvy nasýtených acyklických uhľovodíkov s rozvetveným reťazcom sa tvoria tak, že sa nájde najdlhší uhlíkový reťazec. Ostatné alkylové skupiny sa vyjadria v názve ako predpony s čo najnižším číslom atómu uhlíka, na ktorom sú naviazané.

Úlohy

1.1.1 Vytvorte názov zlúčeniny:



Riešenie:

Najdlhší reťazec je zložený z ôsmich uhlíkov. Základný reťazec je oktán. Očíslovaním získame dvojaké súbory čísel označujúce polohy substituentov, a to:

3, 4, 6 a 3, 5, 6;

prvý súbor je menší a preto správny. Ostatné alkylové skupiny vyjadríme v predpone ako

CH_3 - metyl

$\overset{2}{C}H_3 - \overset{1}{C}H(CH_3) -$ metyletyl

☝ *Pozn.:* Atóm uhlíka, z ktorého vychádza voľná väzba má vždy č. 1, pri číslovaní bočného reťazca.

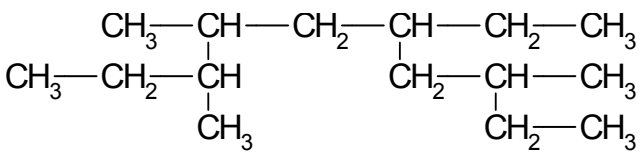
Celý názov vytvoríme tak, že názvy predpôn usporiadame podľa abecedy a priradíme im číslo uhlíka hlavného reťazca, na ktorom nahradili vodík.

Názov je:

3,6-dimetyl-4-metyletyloktán

☝ *Pozn.:* Násobiace predpony (napr. di-) sa v abecednom poradí neberú do úvahy, ak nie sú v zátvorke ako súčasť názvu rozvetveného alkylu.

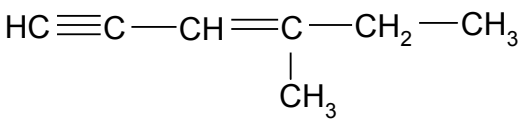
1.1.2 Vytvorte názov zlúčeniny:



☝ *Pozn.:* Z dvoch možných základných reťazcov je správny ten, ktorý má najväčší počet vedľajších reťazcov.

Názvy nenasýtených uhľovodíkov s dvojitou alebo trojitou väzbou sa tvoria podobne ako názov nasýteného uhľovodíka iba príponu *–án* nahradí *–én* v prípade dvojitej väzby a *–ín* v prípade trojitej väzby. Reťazec číslujeme tak, aby obsahoval maximálny počet násobných väzieb s čo najnižším číslom. Číslo pred príponou *én*, resp. *ín* je číslo uhlíka základného reťazca, z ktorého vychádza dvojitá väzba.

1.1.3 Napíšte názov:



☝ *Pozn.:* Pre určenie čísel atómov uhlíkov hlavného reťazca sú násobné väzby prioritné. Niektoré triviálne názvy uhľovodíkov sa dodnes používajú ako alternatívne.

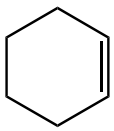
1.1.4 Napíšte vzorce:

vinyl - *alyl -*

tercbutyl - *neopentyl –*

Názvy *monocyklických* uhľovodíkov sa tvoria ako názvy acyklických uhľovodíkov s rovnakým počtom atómov uhlíka pridaním predpony *cyklo-*.

1.1.5 Vytvorte názov cyklickej zlúčeniny :



Aromatické uhľovodíky – *arény*, majú triviálne názvy. Niektoré z nich sú uvedené v tab. 2, 3 (str. 20 a 21).

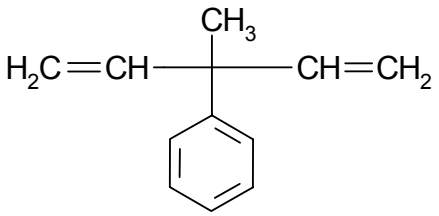
1.1.6 Napíšte vzorce zlúčenín a uhľovodíkových zvyškov:

fenyl -	*benzyl –*
kumén	*naftalén*
1,2- xylén	*styrén*

Substitúciou vodíka v uhľovodíkoch získame deriváty uhľovodíkov. Názvy tvoríme rovnako ako u rozvetvených uhľovodíkov, rozdiel je len v tom, že okrem *alkylov* môže nahradiť vodík aj iný substituent. V tab. 4 (str. 21) sú uvedené substituenty, ktoré sa vyjadrujú len predponou a v tab. 5 (str. 22) také, ktoré sa vyjadrujú predponou alebo príponou podľa priority.

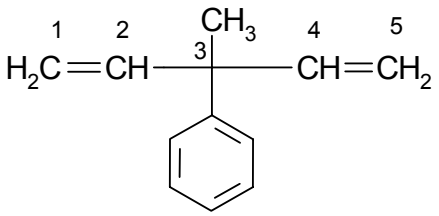
☝ *Pozn.:* Zlúčenina, ktorá obsahuje samostatnú hlavnú charakteristickú skupinu z tab. 5 musí mať jej pomenovanie v prípone. V prípade, že je v zlúčenine viac charakteristických skupín, v prípone bude tá, ktorá stojí v tab. 5 vyššie.

1.1.7 Pomenujte:



Riešenie:

Za základnú štruktúru zvolíme uhľovodíkový reťazec, aby sme sa vyhli zložitému názvu substituenta na aromatickom systéme. O číslovaní rozhodne najnižšie číslo uhlíka, na ktorom sú substituenty (pri rovnocennosti čísel C násobných väzieb).



Úplný názov potom je:

3- fenyl-3- metylpenta-1,4- dién

<u>*Názov derivátu sa môže skladať z:*</u>

- **kmeňa**, ktorý tvorí názov vybraného základného skeletu, napr. c*yklohexán, butén, naftalén.*
- **predpôn** a) substituentov vyjadrujúcich štruktúrne zmeny, pred ktorými je číslo uhlíka, na ktorom bola vykonaná obmena tzv. lokantov, *napr. 3- chlórbutén*.

  b) násobiace predpony *di-, tri-*, ... označujúce počet rovnakých substituentov, *napr. 1,2- dimetylcyklohexán.*

  bis-, tris- označujú počet rovnakých zložitejších substituentov, napr. *1,3- bis (1,1-dimetyletyl)- 7- etyldekán*

  c) morfém– napr. *(E)-*, *(Z)-*, (D)-, (L)-, ktoré označujú stereochemické priestorové usporiadanie, napr. *(E) – 2- butén*, čo znamená, že metylové skupiny v 2-buténe sú v trans polohe na dvojitej väzbe.

Časti názvu sú navzájom oddelené pomlčkami a zátvorkami.

1.1.8 Z uvedených trojíc podčiarknite funkčnú skupinu, ktorá je prioritná (nadradená):

-Cl; -CO-; $-CH_2CH_3$;	$-NO_2$; -CN; -Br;
$-COO^{--}$; $-NH_2$; -OH;	-COCl; $-CH_3$; -COH;

Substitučný princíp tvorenia názvu sa zakladá na tom, že nadradená funkčná skupina je vyjadrená príponou k názvu základného skeletu zlúčeniny a ostatné substituenty sa vyjadrujú pomocou predpôn. Napríklad v názve *kys. 4-hydroxycyklohexánkarboxylová* je hlavnou funkčnou skupinou – *COOH*, jej uhlík nie je súčasťou cyklohexánového kruhu, a preto je v názve vyjadrená príponou *–karboxylová*.

Hydroxylová skupina je v názve s číselným indexom vyjadrujúcim polohu substituenta umiestnená pred názvom a je vyjadrená predponou *4- hydroxy*.

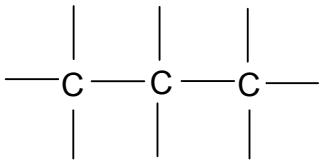
V prípade, že treba vytvoriť zo vzorca názov zlúčeniny, postupujeme takto:

1. Z názvu zistíme základný skelet zlúčeniny
2. Očíslujeme základný skelet
3. Z prípon a predpôn zistíme druh a počet funkčných skupín
4. Skompletizujeme štruktúrny vzorec

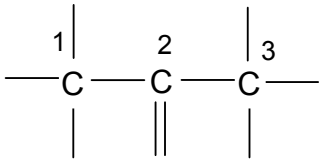
1.1.9 Napíšte vzorec: 1-chlór propán-2-ónu

Riešenie:

a) základným skeletom je propán (trojuhlíková zlúčenina, podľa prípony *–án* vieme, že uhlíky sú spojené jednoduchými väzbami).

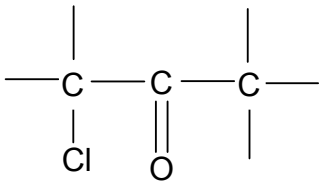


b) základný skelet očíslujeme (v tomto prípade číslovanie sprava i zľava je rovnocenné).

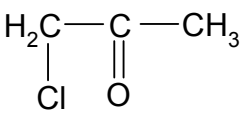


c) prípona *–ón* znamená prítomnosť ketonickej skupiny – C – na druhom uhlíku,
||
O

ktorej súčasťou je uhlík základného reťazca; predpona 1-chlór vyjadruje nahradenie (substitúciu) vodíka na prvom uhlíku chlórom.



d) po doplnení vodíkmi dostávame vzorec:



1.1.10 Napíšte vzorec: kyseliny 8-chlór-2-metoxynaftalénkarboxylovej a kyseliny 4-(benzoyloxy)butánovej.

1.1.11 Napíšte vzorec: 5-(pent-3-enyl) deka-3,6,8-trién-1-ál. Nezabudnite, že každý skelet sa čísluje zvlášť.

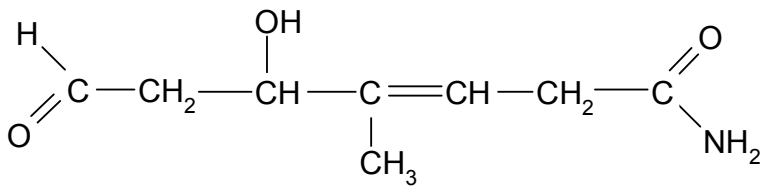
1.1.12 Napíšte vzorec metylbenzoátu, kyseliny 3-(chlórkarbonyl)-benzoovej a 3-izopropyl-4-amino-2-cyklohexénkarbaldehydu.

1.1.13 Napíšte vzorce nasledujúcich zlúčenín:
3-metyltiopropenal; 3,4-dihydroxybutánnitril; cyklopropán-1-karbonitril; kyselina 2-karbamoylbenzoová; 2-fluórbenzénkarboxamid

Pri prepise vzorca na názov postupujeme takto:

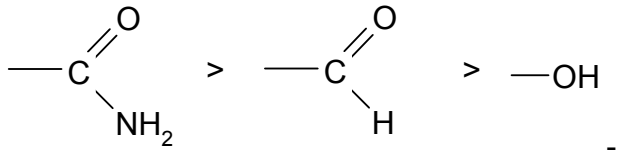
1. Určíme poradie nadradenosti substituentov a podľa nadradeného substituenta určíme príponu názvu,
2. Zo skeletu, na ktorom je priamo naviazaná nadradená skupina určíme názov základného skeletu,
3. Očíslujeme základný skelet, substituentom priradíme čísla určujúce polohy substitúcie,
4. Zoradíme substituenty podľa abecedy a doplníme názov pomlčkami a zátvorkami.

1.1.14 Napíšte názov zlúčeniny:



Riešenie:

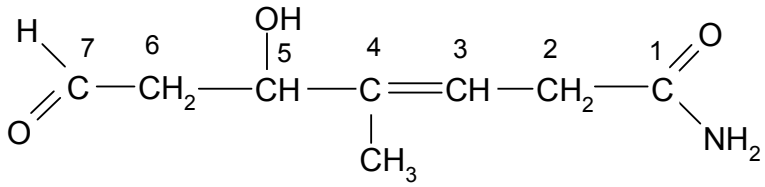
a) zistíme nadradenosť funkčných skupín



- v prípone bude -amid

b) základný štruktúrny skelet je *heptén*

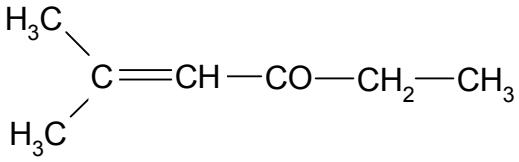
c) očíslujeme základný skelet



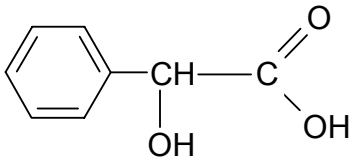
d) po usporiadaní substituentov a doplnení pomlčkami napíšeme názov:

5 – hydroxy – 4 – metyl – 7 – oxohept – 3 – énamid

1.1.15 Napíšte názov zlúčeniny:



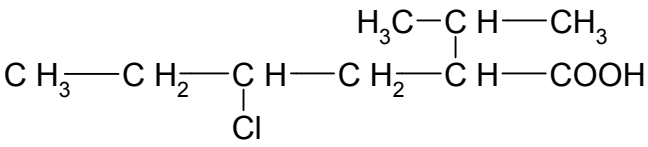
1.1.16 Napíšte názov zlúčeniny (i triviálny):



Najťažšou časťou pri tvorbe názvu je určenie základného skeletu a jeho číslovanie. V ďalšom uvedieme charakteristické uhlíkaté skelety a ich číslovanie.

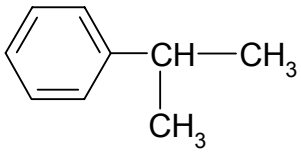
Alkány a ich deriváty majú vždy za základný skelet najdlhší uhlíkatý reťazec, ktorý obsahuje hlavnú funkčnú skupinu z hľadiska názvoslovného princípu. Pri alifatických aldehydoch a karboxylových kyselinách sú uhlíky charakteristických skupín súčasťou základného reťazca, čo je vyjadrené v názve základného skeletu.

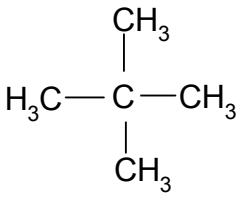
1.1.17 Rozhodnite, ktorý z uvedených názvov je správny. Zdôvodnite .



a) kyselina 2-(2-chlórbutyl)-3-metylbutánová
b) 4-chlór-2-(1-metyletyl)hexánová kyselina

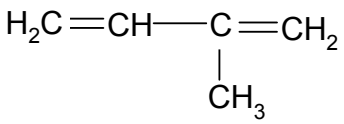
1.1.18 Napíšte názvy zlúčenín (aj triviálne):

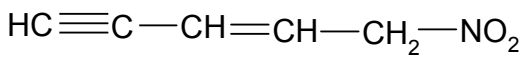


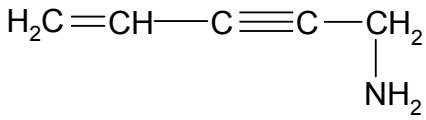


Alkény a ich deriváty majú ako základný skelet najdlhší uhlíkový reťazec, ktorý obsahuje najväčší počet nenasýtených väzieb a súčasne hlavnú funkčnú skupinu, ktorá by mala mať čo najnižšie číslo.

1.1.19 Napíšte názov zlúčenín:

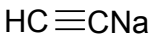


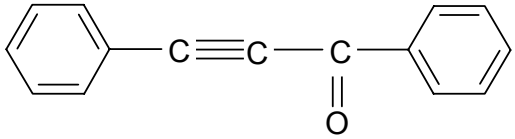


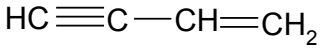


Alkíny a ich deriváty majú základný skelet najdlhší uhlíkatý reťazec, ktorý obsahuje hlavnú funkčnú skupinu a súčasne má najvyšší počet trojitých väzieb. Ak zlúčenina obsahuje dvojité a trojité väzby, polohy dvojitých väzieb zvyčajne majú nižšie číselné indexy.

1.1.20 Napíšte názvy zlúčenín:



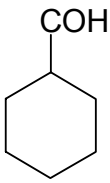


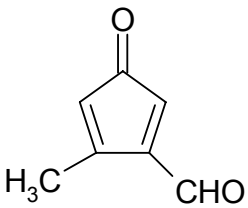


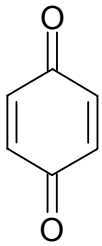
Pri cyklických uhľovodíkoch sa názvy základných skeletov tvoria podobne ako pri necyklických systémoch pridaním predpony *cyklo-*.

☝ *Pozn.:* V prípade cyklických, aromatických alebo heterocyklických aldehydov a karboxylových kyselín a ich derivátov, uhlík charakteristickej skupiny často nie je súčasťou uhlíkového reťazca, čo sa vyjadrí príponou obsahujúcou atóm uhlíka charakteristickej skupiny časťou *karb* (tab. 5, str. 22).

1.1.21 Napíšte názvy zlúčenín:

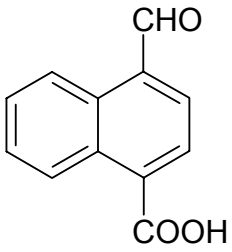


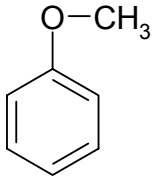


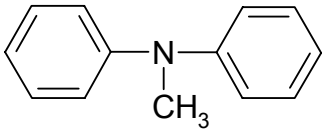


Názvy aromatických uhľovodíkov a ich deriváty majú názov základného skeletu zvyčajne triviálny. V tab. 2, 3 (str. 20, 21) sú uvedené názvy základných skeletov aromatických uhľovodíkov a ich číslovanie.

1.1.22 Napíšte názvy zlúčenín:





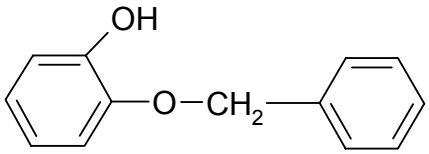


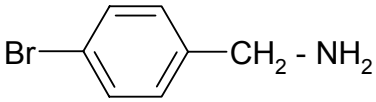
V prípade, že máme vytvoriť názov zložitejšieho nesubstituovaného uhľovodíka alebo uhľovodíka obsahujúceho substituenty uvedené v tab. 4 (str. 21) nastáva problém určiť základný skelet. Postupujeme tak, že vytvoríme dva názvy. V prvom názve vyjadríme acyklickú časť molekuly predponou a cyklickú časť ako základ názvu. V druhom názve vyjadríme cyklickú časť molekuly predponou a acyklickú časť ako základ názvu.

Za správnu zvolíme tú možnosť, ktorá:

1. má väčší počet substituentov na jedinej štruktúrnej jednotke.
2. vyjadruje menšie štruktúrne jednotky ako substituentov väčších skeletov.

1.1.23 Aký je správny názov týchto zlúčenín?





1.1.24 Napíšte vzorec *N*-benzylhydroxylamínu.

☝ *Pozn.:* Predpona *N*-benzyl znamená, že benzyl je viazaný na dusík.

1.1.25 Napíšte vzorce zlúčenín:

benzil biacetyl 4-benzyl-2-naftol

☝ *Pozn.:* Správne gramatické písanie názvu je veľmi dôležité napr. zámena tvrdého a mäkkého – *y, i* mení celú štruktúru molekuly. Nezamieňame ani názvy *acyl-* (vyjadruje skupinu *R – CO* -) a *acetyl-* (konkrétny prípad acylovej skupiny, kde R je metyl).

1.1.26 Napíšte vzorce stereoizomérov:

1,2-dichlóretén 1,3-dibrómcyklobután

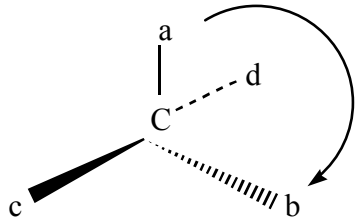
Pripomíname, že u zlúčenín s jednou alebo viacerými dvojitými väzbami sa môžu používať stereodeskriptory *E* a *Z* namiesto trans a cis.

1.1.27 Napíšte vzorce:

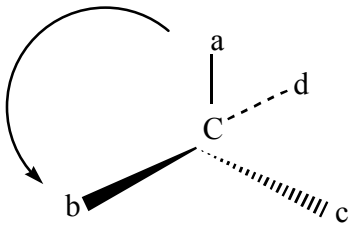
(*R*) – 1-bróm-1-chlóretánu *(S)* – 3-chlórhex-1-énu

☝ *Pozn.:* Chirálne zlúčeniny, u ktorých je známa absolútna konfigurácia sa rozlišujú stereochemickým deskriptorom *R* a *S*.

Atómy (skupiny) viazané na chirálne centrum sa zoraďujú podľa priority určenej sekvenčnými pravidlami (Cahn, Ingold, Prelog, 1956). Ak štyri atómy (substituenty) na chirálnom uhlíku Cabcd majú poradie nadradenosti a > b > c > d možno molekulu znázorniť nasledovne:



(R)



(S)

Atóm (skupina) najnižšej priority smeruje dozadu (za rovinu papiera) a poradie atómov (substituentov) je v smere od najvyššej priority (a) postupne cez nižšie priority (b, c). Ak je tento smer rovnaký s pohybom hodinových ručičiek, ide o izomér s konfiguráciou *R*, ak je poradie substituentov proti smeru pohybu ručičiek, ide o izomér *S*.

Sekvenčné pravidlo je metóda, podľa ktorej sa atómom (substituentom) a, b, c, d priraďujú priority:

pravidlo 1 - atómy s vyšším atómovým číslom majú vyššiu prioritu,

pravidlo 2 - ak sú na chirálny atóm viazané rovnaké atómy, resp. skupiny atómov postupuje sa k ďalším atómom dovtedy, kým sa pravidlo 1 nedá použiť,

pravidlo 3 - ak sa na chirálny uhlík naviažu atómy rovnakej kvality, z ktorého ak vychádza násobná väzba, prednosť má atóm, z ktorého vychádza násobná väzba. V tomto prípade sa atóm počíta dvakrát (prípadne trikrát, ak ide o trojitú väzbu),

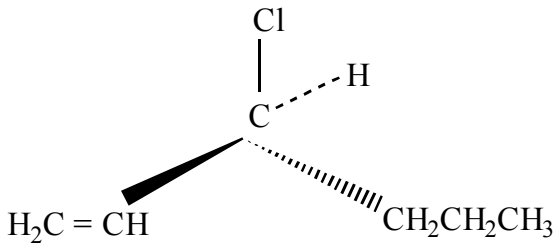
pravidlo 4 - atóm s vyšším hmotnostným číslom má vyššiu prioritu ako atóm s nižším hmotnostným číslom (toto pravidlo platí, len ak sa atómy nedajú rozlíšiť podľa pravidla 1),

pravidlo 5 - voľný elektrónový pár sa pokladá tiež za substituent s prioritou nižšou ako vodík,

pravidlo 6 - ak molekula obsahuje viac ako jedno chirálne centrum, postup sa použije pre každé z nich a konfigurácia sa vyjadrí ako séria *R*, *S* symbolov,

pravidlo 7 - v názvoch zlúčenín sa symboly *R* a *S* píšu spolu s lokantami (ak nejaké sú) v zátvorke pred úplným názvom zlúčeniny. Za zátvorkou nasleduje spojovník.

1.1.28 Napíšte názov zlúčeniny:



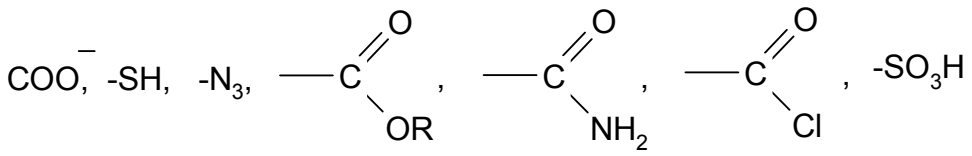
Fischerova projekcia je základom pre tvorbu názvov a číslovanie monosacharidov a ich derivátov. Reťazec je orientovaný zvisle, aldehydová skupina je na jeho vrchole a má číslo 1, oxo skupina má najnižšie možné číslo. Väzby k substituentom vpravo a vľavo smerujú nad rovinu papiera, väzby uhlík – uhlík za rovinu papiera.
Toto číslovanie zostáva aj vtedy, keď derivát obsahuje charakteristickú skupinu, ktorá by pri systémovom názve mala prednosť. Referenčný atóm uhlíka (ktorý rozhoduje o príslušnosti k D- alebo L- radu) je chirálny atóm uhlíka s najvyšším poradovým číslom.
Ak je *hydroxylová* skupina na tomto atóme uhlíka vpravo, patrí sacharid do D- radu, ak je vľavo, do L- radu.

Haworthove vzorce sú odvodené od predchádzajúcich a vyjadrujú cyklickú formu monosacharidu. Heterocyklus leží kolmo na rovinu papiera, skupiny sú nad rovinou a pod rovinou kruhu a poloacetálový atóm kyslíka leží za rovinou papiera. Valencie, ktoré sú vo Fischerovej projekcii vpravo, smerujú pri Haworthovej projekcii pod kruh. Na zvýraznenie priestorovej orientácie sa predná strana kruhu kreslí hrubšie. Podľa veľkosti kruhu sa označujú cyklické formy ako furanózy, pyranózy a pod.

1.1.29 Rozdeľte nasledovné substituenty podľa toho, či sa môžu alebo nemôžu v názve vyskytovať v prípone:

- OH; - NHR; - COCl; - CHO; - NO_2; - I; - SH; - NO;

1.1.30 Zoraďte podľa nadradenosti funkčné skupiny (v zmysle názvoslovného princípu):



1.1.31 Napíšte vzorce nenasýtených zvyškov uhľovodíkov:

izopropenyl prop-2-inyl etinyl

1.1.32 Kedy v názve zlúčeniny používame príponu *–ál* a kedy *karbaldehyd*?

1.1.33 Pomenujte IUPAC názvoslovím kyselinu maslovú.

1.1.34 Napíšte Haworthov vzorec D – xylózy.

1.1.35 Napíšte vzorec vanilínu (4-hydroxy-3-metoxybenzaldehyd).

1.1.36 Napíšte vzorec 2-(3-aminopropyl)bután-1,4-diolu.

1.1.37 Napíšte vzorce týchto zlúčenín:

a) kyselina 4-kyanobenzoová
b) metoxyetánnitril
c) 1,4-divinylbenzén
d) azobenzén
e) freón 21 (fluórdichlórmetán)
f) kyselina benzén-1,2-disulfónová
g) benzofenón (difenylketón)
h) 3-alyl-2-hexanol
ch) trifenylmetylchlorid
i) 2-fenoxybenzénkarbaldehyd
j) 1-heptántiol
k) 2-chlóranilín
l) dibromid kyseliny šťaveľovej
m) 3-butoxypentán-1-ál
n) 4,4-dietylcyklohexán-1-ón
o) *N,N*- dimetylamín
p) *N*- (2-nitroetyl)anilín
q) 4-metyltiobenzénkarboxylová kyselina
r) hydroxyetylcelulóza (HEC)
s) difenylsulfid
t) 1-fenantryl

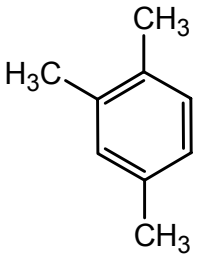
u) kyselina 2-aminoškoricová

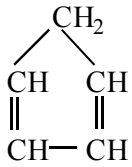
v) poly [1-(metoxykarbonyl) etylén]

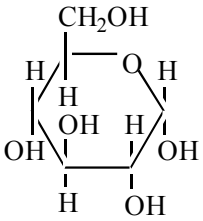
w) D-erytro-pent-2-ulóza (D-ribulóza)

x) poly (oxymetylén)

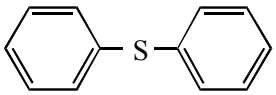
1.1.38 Pomenujte:

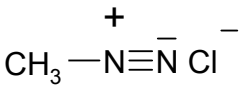
a) 

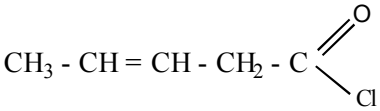
b) 

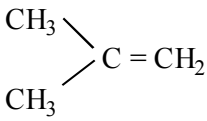
c) 

d)

e) 

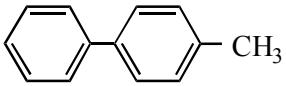
f) 

g) 

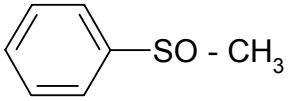
h) 

ch) $CH_3 - CH = CH - CHO$

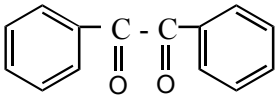
i) $CH_3 - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = O$

j) 

k) $COCl_2$

l) 

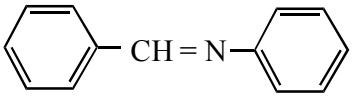
m) HCOH, HCOOH

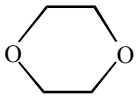
n) 

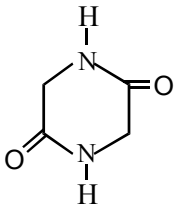
o) $CH_3 - (CH_2) - CH_2 - N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CH_3 \end{matrix}$

p) $CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - SO_3H$

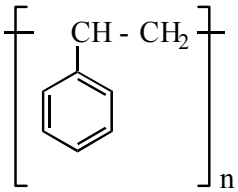
q) $CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH = CH_2$

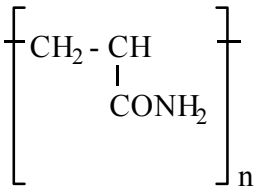
r) 

s) 

t) 

u) $CH_2 = CH - \underset{\underset{C \equiv CH}{|}}{CH} - CH = CH - CH = CH_2$

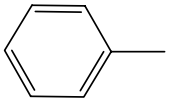
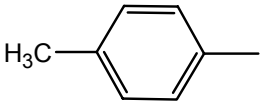
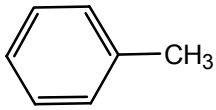
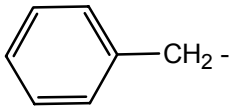
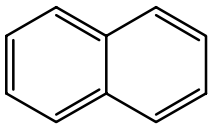
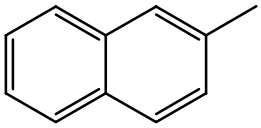
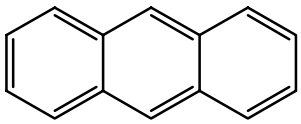
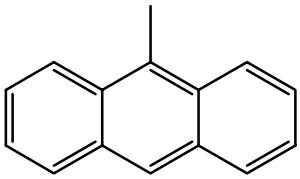
v) 

w) 

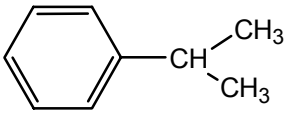
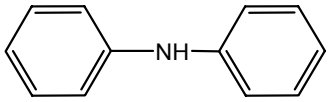
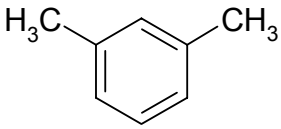
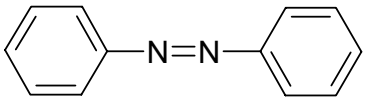
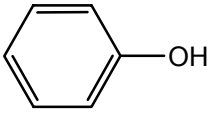
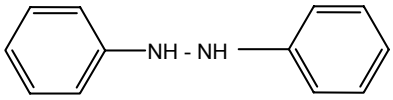
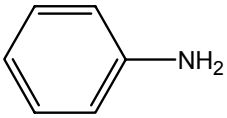
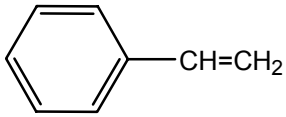
Tab. 1 Názvy alkánov, alkénov, alkínov a ich cyklických analógov.

Uhľovodík		Jednoväzbová skupina	
Vzorec	**Názov**	**Vzorec**	**Názov**
CH_4	metán	CH_3 -	metyl -
C_2H_6	etán	C_2H_5 –	etyl –
C_3H_8	propán	C_3H_7 –	propyl –
C_4H_{10}	bután	C_4H_9 –	butyl –
C_5H_{12}	pentán	C_5H_{11} –	pentyl –
C_6H_{14}	hexán	C_6H_{13} –	hexyl –
C_7H_{16}	heptán	C_7H_{15} –	heptyl –
C_8H_{18}	oktán	C_8H_{17} –	oktyl –
C_nH_{2n+2}	alkán	C_nH_{2n+1}	alkyl -
C_2H_4	etén (etylén)	CH_2=CH -	vinyl –
C_3H_6	propén	CH_3-CH=CH -	prop-1-enyl -
		CH_2=CH-CH_2 -	alyl (prop-2-enyl)
		CH_2= C - (CH$_3$)	izopropenyl – (1-metyletenyl)
C_nH_{2n}	alkén	C_nH_{2n-1}	alkenyl -
C_2H_2	etín (acetylén)	HC≡C—	etinyl –
C_3H_4	propín	H_3C-C≡C—	propinyl –
		HC≡C—CH_2 -	prop-2-inyl -
C_nH_{2n-2}	alkín	C_nH_{2n-3}	alkinyl -
C_3H_6	cyklopropán	C_3H_5 –	cyklopropyl –
C_nH_{2n}	cykloalkán	C_nH_{2n-1}	cykloalkyl -

Tab. 2 Prehľad základných názvov niektorých aromatických zlúčenín.

Vzorec	Názov	Jednoväzbová skupina	Názov jednoväzbovej skupiny
	benzén		fenyl
			4 – tolyl
	toluén		benzyl
	naftalén		2-naftyl
	antracén		9-antryl

Tab. 3 Prehľad základných názvov niektorých derivátov benzénu.

Vzorec	Názov	Vzorec	Názov
	kumén		difenylamín
	m-xylén		azobenzén
	fenol		hydrazobenzén
	anilín		styrén

Tab. 4 Charakteristické skupiny vyjadrené predponami.

Skupina	Predpona	Skupina	Predpona
-F	fluór-	$-N_3$	azido-
-Cl	chlór-	-NO	nitrózo-
-Br	bróm-	$-NO_2$	nitro-
-I	jód-	-OR	R-oxy-
$-N_2$	diazo-	-SR	R-sulfanyl-

Tab. 5 Predpony a prípony charakteristických skupín v substitučných názvoch.

Typ zlúčeniny	**Vzorec charakteristickej skupiny**	**Predpona**	**Prípona**
Radikály	$R^{\bullet}$	-	-yl
Karboxylové kyseliny	-COOH -(C)OOH*	karboxy- -	kyselina -karboxylová kyselina -ová
Sulfónové kyseliny	$-SO_3H$	sulfo-	kyselina sulfónová
Anhydridy kyselín	-CO-O-COR	acyloxykarbonyl-	anhydrid kys. -ovej
Estery kyselín	-COOR -(C)OOR	R-oxykarbonyl- -	R-karboxylát R-oát
Halogenidy kyselín	-CO-X -(C)O-X	halogénkarbonyl- -	-karbonylhalogenid -oylhalogenid
Amidy kyselín	$-CO-NH_2$ $-(C)O-NH_2$	karbamoyl- -	-karboxamid -amid
Nitrily	-CN -(C)N	kyano- -	-karbonitril -nitril
Aldehydy	-CHO -(C)HO	formyl- oxo-	-karbaldehyd -ál
Ketóny	-(C)O-	oxo-	-ón
Alkoholy a fenoly	-OH	hydroxy-	-ol
Tioly	-SH	sulfanyl-	-tiol
Amíny	$-NH_2$	amino-	-amín
Imíny	=NH =NR	imino- R-imino-	-imín -

* uhlík v zátvorke je súčasťou hlavného reťazca

2 Nasýtené uhľovodíky

2.1 Alkány

Nasýtené uhľovodíky vzhľadom na štruktúru sú najjednoduchšie organické zlúčeniny, prítomné predovšetkým v zemnom plyne a rope. Patria sem alkány, ktoré majú sp^3 hybridizované uhlíky, tvoriace jednoduché väzby. Všeobecný vzorec alkánov je C_nH_{2n+2} a tvoria homologický rad, v ktorom sa každý nasledujúci člen líši od predchádzajúceho o skupinu $-CH_2-$. Túto skupinu nazývame *homologickým prírastkom.* Alkány s väčším počtom uhlíkov ako 3 môžu tvoriť konštitučné izoméry. Napr. uhľovodík C_4H_8 má dva izoméry, bután a 2-metylpropán.

☝ *Pozn.:* Nasýtené uhľovodíky sú málo reaktívne. Keďže rozdiel v elektronegativite uhlíka a vodíka je malý, väzby C-H sú málo polárne. Taktiež polarizovateľnosť väzieb C-H je malá, preto možno očakávať *homolytický zánik* väzieb.

Typickým príkladom reakcií alkánov sú *substitučné radikálové reakcie* $\mathbf{S_R}$. Aby došlo k homolytickému zániku, treba dodať aspoň toľko aktivačnej energie, ako je disociačná energia väzby. Preto sa radikálové substitúcie uskutočňujú pri vyšších teplotách, pod vplyvom žiarenia alebo pod vplyvom látok, ktoré sa ľahko rozpadajú na radikály (napr. zlúčeniny peroxidického charakteru). Substitučné radikálové reakcie majú tri stupne:

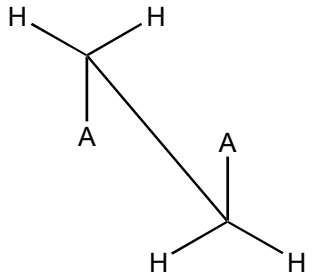
1. *iniciácia*
2. *propagácia*
3. *terminácia*

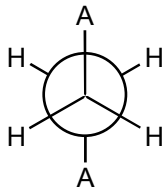
Medzi radikálové substitúcie patrí halogenácia, sulfochlorácia, nitrácia, oxidácia. Významnou reakciou alkánov je ich reakcia s kyslíkom. Pri *oxidácii* alkánov sa uvoľňuje teplo a svetlo a túto reakciu označujeme ako *horenie*. Medzi významné reakcie alkánov môžeme zaradiť aj krakovanie, izomerizáciu a eliminačné reakcie.

Konformácie

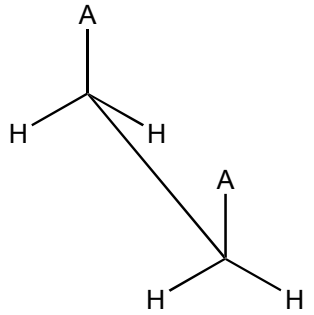
Pod pojmom *konformácia* sa rozumie priestorové usporiadanie atómov, alebo skupín atómov, kde je možná rotácia okolo jednoduchej väzby. Možnosť otáčania spôsobuje približovanie a odďaľovanie atómov a skupín, pričom dochádza k vzájomnému ovplyvňovaniu v priestore. Toto sa prejaví rozdielnym energetickým obsahom jednotlivých *rotačných izomérov,* nazývaných správne *konforméry.*

Na znázorňovanie konformérov izomérov sa najčastejšie používa *perspektívna projekcia* alebo N*ewmanove vzorce.* Energeticky je najvýhodnejšia *anti-periplanárna* konformácia, naopak energeticky najnáročnejšie je *syn-periplanárne* usporiadanie.

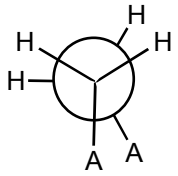




anti-periplanárna konformácia



perspektívny vzorec



Newmanov vzorec

syn-periplanárna konformácia

Úlohy

2.1.1 Napíšte a nazvite všetky izoméry uhľovodíka C_5H_{10}.

2.1.2 Uveďte počet a názvy alkánov sumárneho vzorca:

a) C_6H_{14}

b) C_7H_{16}

2.1.3 Napíšte mechanizmus S_R reakcie:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$$

2.1.4 Napíšte mechanizmus S_R reakcie:

$$CH_3 - CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu}$$

2.1.5 Doplňte reakciu a napíšte mechanizmus:

$$CH_3 - CH_3 + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow$$

2.1.6 Čo vzniká nitráciou propánu a vysvetlite prečo.

2.1.7 Napíšte, čo vzniká oxidáciou metánu.

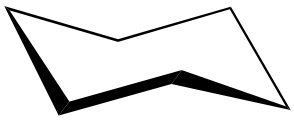
2.1.8 Napíšte mechanizmus oxidácie etánu.

2.2 Cykloalkány

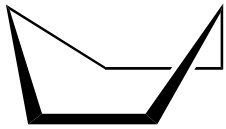
K nasýteným uhľovodíkom patria aj *cykloalkány* so sumárnym vzorcom C_nH_{2n}. Svojimi fyzikálnymi i chemickými vlastnosťami sa od alkánov takmer nelíšia s výnimkou *cyklopropánu* a *cyklobutánu*, ktoré sú reaktívnejšie. Reakcie neprebiehajú len na C-H väzbách, ale dochádza aj k otvoreniu kruhu, teda prebiehajú *adičné radikálové reakcie* $\mathbf{Ad_R}$.

☝ *Pozn.:* Ľahké otvorenie kruhu sa vysvetľuje tým, že dochádza v molekule cyklopropánu a cyklobutánu len k čiastočnému vzájomnému prekryvu sp^3 hybridizovaných uhlíkových atómov a tento neúplný prekryv odpovedá zníženej pevnosti väzieb – dôsledok deformácie väzbových uhlov.

Medzi najstálejšie cykloalkány patrí *cyklohexán*, ktorý má dve základné konformácie:

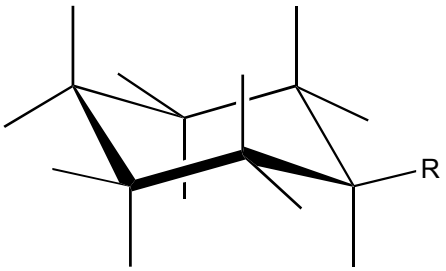


stoličková

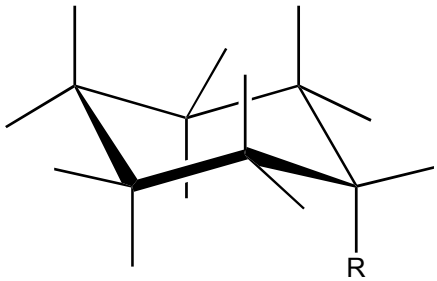


vaničková

Energeticky výhodnejšia konformácia cyklohexánu je stoličková, pretože vaničková konformácia je energeticky bohatá na silné interakcie susedných vodíkových atómov. U týchto konformácií rozoznávame dva druhy väzieb C-H a to *axiálne* a *ekvatoriálne.*



ekvatoriálna väzba

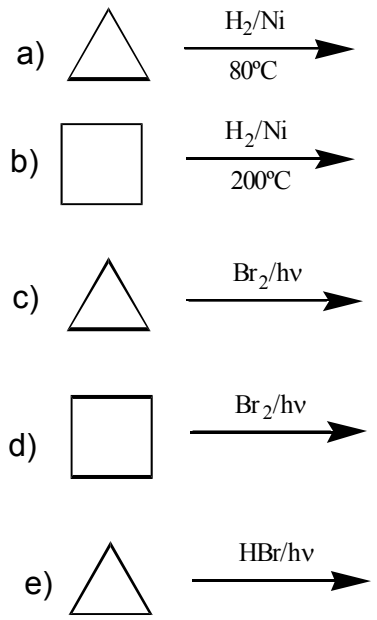


axiálna väzba

Úlohy

2.2.1 Vymenujte a napíšte vzorce najznámejších cykloalkánov.

2.2.2 Doplňte reakcie, nazvite reaktanty a produkty:



2.2.3 Znázornite konforméry 1,4-di(t-butyl)cyklohexánu.

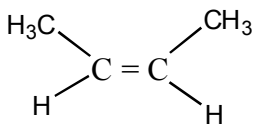
3 Nenasýtené uhľovodíky

3.1 Alkény

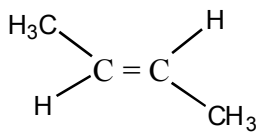
Alkény sú uhľovodíky, ktoré na rozdiel od alkánov obsahujú v molekule aj dvojitú väzbu. Ich názvy tvoríme od názvu alkánu nahradením prípony *-án* za *-én*, pričom polohu násobnej väzby označujeme číslom pred názvom alkénu.

Dvojitá väzba sa kvalitatívne líši od jednoduchej. Interakciou dvoch nehybridizovaných *p*-orbitálov sp^2 dvoch hybridných atómov uhlíka za vzniku π - väzby sa skracuje aj dĺžka dvojitej väzby C=C na $1{,}34.10^{-10}$ m, oproti jednoduchej väzbe C-C dĺžky $1{,}54.10^{-10}$m. Tým sa znižuje aj obsah energie molekuly alkénu.

☝ *Pozn.:* Dvojitá väzba v molekule alkénu, napr. but-2-énu môže existovať vo forme dvoch geometrických izomérov, ako *Z*- izomér *(cis - izomér)*, v ktorom obidve metylové skupiny sú na tej istej strane dvojitej väzby a *E*- izomér *(trans - izomér)*, keď metylové skupiny sú na opačných stranách násobnej väzby.



Z-izomér (cis-izomér)
Z – but-2-én, resp. cis – but-2-én (t.v.=4°C)



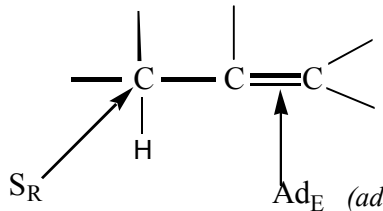
E-izomér (trans-izomér)
E – but-2-én, resp. trans – but-2-én (t.v.=1°C)

Reaktivita alkénov

V molekule alkénu sú reakčnými centrami:

a.) *dvojitá (násobná) väzba C=C, umožňujúca svojim donorným charakterom elektrofilný, resp. radikálový atak,*

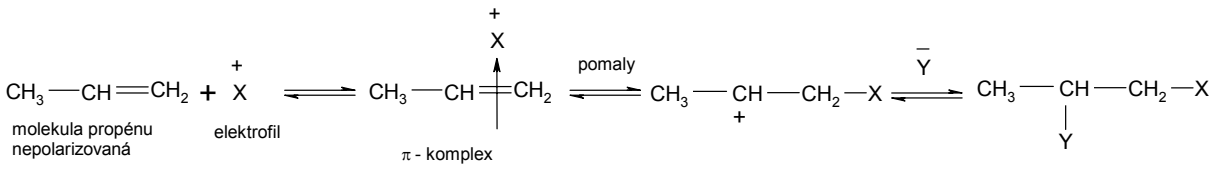
b.) *väzba C-H, na ktorej v dôsledku len malej polarity môže prebiehať radikálová substitúcia*



S_R (*substitučné radikálové reakcie*)

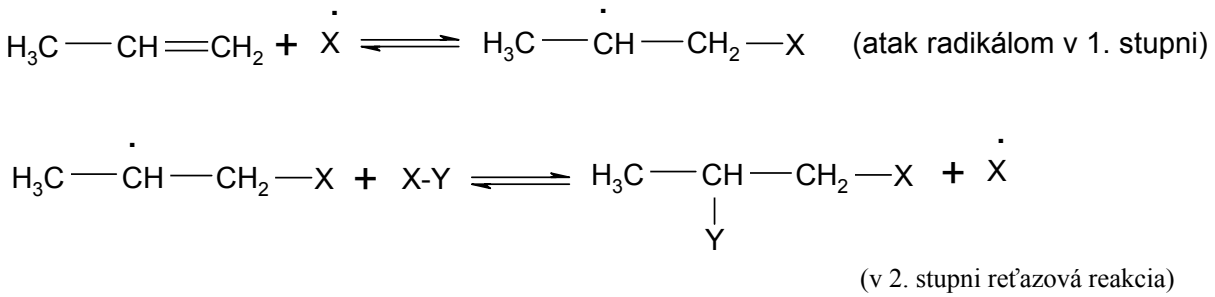
Ad_E *(adičné elektrofilné)*
Ad_R *(adičné radikálové)*

Pri *elektrofilnej adícii* (Ad_E) na C=C väzby najprv vstupuje do reakcie elektrofilné činidlo za vzniku π - komplexu, ktorý prechádza na *karboniový katión* (karbokatión) a ten rýchlo prechádza na nukleofilnú časť činidla za vzniku finálneho produktu reakcie:



☝ *Pozn.:* Adícia prebieha podľa *Markovnikovho pravidla* (katión sa aduje na ten uhlík násobnej väzby, ktorý má viac vodíkov).

Väčšina polárnych adícií neprebiehajúcich jednostupňovo, prebieha ako trans-adícia. Naproti tomu radikálové adičné reakcie prebiehajú vo väčšine prípadov ako cis-adície. V prípade *radikálového ataku* násobnej väzby dochádza k *radikálovej adícii* ***Ad_R:***



☝ *Pozn.:* V prípade radikálovej adície nesymetrického činidla na nesymetrický alkén za prítomnosti peroxidov (H_2O_2) alebo len kyslíka vzniká produkt proti Markovnikovmu pravidlu (*Kharashovo pravidlo).*

Typickými adičnými reakciami zlúčenín s násobnými väzbami sú *elektrofilné,* ako aj *adičné radikálové* reakcie, a *substitučné reakcie radikálové* ***S_R*** na uhlíku susediacom s násobnou väzbou.

Úlohy

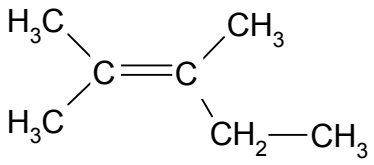
3.1.1 Napíšte vzorce týchto zlúčenín:

a) hept-2-én b) 3-metylpent-1-én

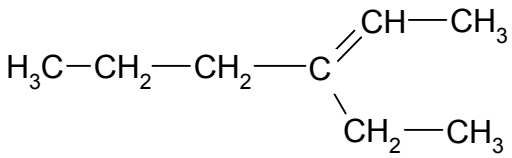
c) 3,3-dimetylbut-1-én d) 2-metylbut-1-én

3.1.2 Napíšte štruktúrne vzorce uhľovodíkov sumárneho vzorca C_8H_{10} s nerozvetveným acyklickým uhľovodíkovým reťazcom a nazvite ich.

3.1.3 Nazvite systematickým názvoslovím tieto uhľovodíky:



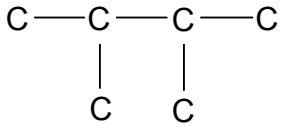
(a)



(b)

3.1.4 Napíšte štruktúrne vzorce všetkých izomérnych olefínov zloženia C_5H_{10}:

3.1.5 Napíšte vzorce izomérnych olefínov s uhlíkovým skeletom tejto štruktúry:



3.1.6 Napíšte reakcie vzniku olefínov účinkom kyseliny sírovej na:

a) propanol b) propan-2-ol (izopropylalkohol)

3.1.7 Aké zlúčeniny sa môžu vytvárať hydrogenáciou olefínov: 3-metylbut-1-énu, 2-metylbut-2-énu a 2-metylbut-1-énu?

3.1.8 Napíšte rovnice reakcií prípravy alkénov z týchto zlúčenín:

a) 1-brómbután b) 3-bróm-2-metylbután

c) 2-jód-2,4-dimetylhexán

3.1.9 Etén, propén a izomérne butény (but-1-én, *Z*-but-2-én (*cis*-but-2-én), *E*-but-2-én, (*trans*-but-2-én), 2-metylpropén) sú v plynoch z pyrolýzy zmesi nasýtených uhľovodíkov benzínu. V súčasnosti sa používajú ako východisková surovina v priemysle organickej syntézy.

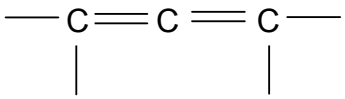
Ukážte aké zlúčeniny sa môžu získať z týchto olefínov účinkom koncentrovanej kyseliny sírovej a potom vody. Napíšte schémy premien.

3.1.10 Ktoré z izomérnych alkénov C_5 (penténu, amylénu) sa môžu použiť na syntézu terc. alkoholu hydratáciou?

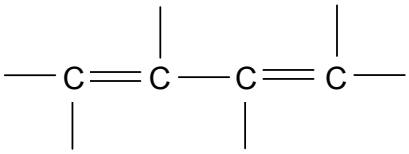
3.2 Diény

Diény sú uhľovodíky s dvoma *dvojitými väzbami,* v prípade troch dvojitých väzieb ide o *triény* a viacerých dvojitých väzieb *polyény.* Za najdlhší reťazec týchto uhľovodíkov pokladáme ten, ktorý má najviac násobných väzieb. Podľa vzájomnej polohy dvojitých väzieb rozdeľujeme diény na :

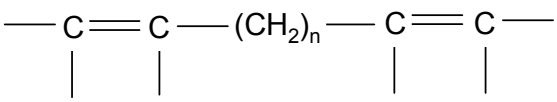
a) *kumulované 1,2-diény,* keď obidve dvojité väzby vychádzajú z jedného *sp*-hybridizovaného uhlíka



b) *konjugované 1,3-diény*, v ktorých dvojité väzby sa striedajú s jednoduchou väzbou



c) *izolované diény*, v ktorých dvojité väzby sú izolované najmenej dvoma jednoduchými väzbami



Pre konjugované diény sú charakteristické *adičné reakcie* $\mathbf{Ad_E}$ a $\mathbf{Ad_R}$**.**

☝ *Pozn.:* Na 1,3-diénoch môžu prebiehať 1,2 a 1,4 adície. Izolované alkény dávajú rovnaké reakcie ako alkény.

Úlohy

3.2.1 Nazvite tieto uhľovodíky:

a) $CH_2 = CH — CH = CH_2$

b) $CH_2 = C = CH — CH_3$

c) $CH_2 = C(CH_3) — CH = CH — CH_3$

d) $CH_2 = CH — CH = CH — CH_3$

e) $CH_2 = CH — CH_2 — CH = CH_2$

3.2.2 Napíšte vzorcami:

a) 3-etylhex-2-én

b) 2-metylbut-1-én

c) cyklopentén

d) 5-metylcyklohexa-1,3-dién

3.2.3 Napíšte vzorce diénu, ktorý možno získať z 1,4-dibrómpentánu.

3.2.4 Napíšte schému vzniku 2-metylbuta-1,3-diénu (izoprénu) z 3-metyl-1-butanolu (izopentanolu).

3.2.5 Pripravte 2,3-dimetylbuta-1,3-dién a napíšte schému jeho polymerizácie.

3.2.6 Napíšte štruktúrny vzorec uhľovodíka zloženia C_5H_8, ak výsledkom jeho ozonolýzy je formaldehyd CH_2O, acetaldehyd CH_3CHO a glyoxál OHC-CHO.

3.2.7 Aké konjugované dieny sa tvoria katalytickou dehydratáciou týchto diolov:

a) $CH_3 — C(CH_3)(OH) — C(CH_3)(OH) — CH_3$

b) $CH_3 — CH(OH) — CH_2 — CH_2OH$

3.2.8 Napíšte schému tvorby ozonidu 2,6-dimetylokta-2,5,7-triénu a jeho rozštiepenie zohrievaním s vodou.

3.2.9 Napíšte a) všeobecnú reakčnú schému Dielsovej-Alderovej reakcie a b) rovnice Dielsovej-Alderovej reakcie izoprénu (2-metylbuta-1,3diénu) s maleínanhydridom a pomenujte vzniknutý produkt.

3.3 Alkíny

Alkíny sú uhľovodíky s najmenej jednou trojitou väzbou v uhlíkovom skelete molekuly, pričom vodíky viazané priamo na uhlík trojitej väzby sú kyslé. Názvy alkínov sa tvoria od názvu nasýteného uhľovodíka -*alkánu*, nahradením koncovky -*án* za -*ín.*
Pri reakciách alkínov sa uplatňuje *radikálová adícia* $\mathbf{Ad_R}$**,** *elektrofilná adícia* $\mathbf{Ad_E}$, *nukleofilná adícia* $\mathbf{Ad_N}$, pričom na uhlíku trojitej väzby prebieha aj *elektrofilná substitúcia* $\mathbf{S_E}$.

☝ *Pozn.:* V porovnaní s alkénmi sú alkíny reaktívnejšie pri Ad_R, ako aj Ad_N a menej reaktívne pri Ad_E *reakciách*.
Najjednoduchším alkínom je *etín* (acetylén), priemyselne vyrábaný vysokoteplotnou pyrolýzou uhľovodíkov alebo reakciou karbidu vápenatého s vodou.

Úlohy

3.3.1 Napíšte vzorce týchto zlúčenín:

a) 4,4-dimetylpent-2-ín b) 4-etylhex-2-ín
c) 4-metyl-3-etylhex-1-ín d) 2-metylbut-3-ín

3.3.2 Napíšte štruktúrne vzorce izomérov zloženia C_5H_8 s trojitou väzbou.

3.3.3 Napíšte vzorce nižšie uvedených uhľovodíkov acetylénového radu a pomenujte ich podľa systematickej nomenklatúry:

a) etylacetylén b) metylizopropylacetylén
c) metyletylacetylén d) dietylacetylén

3.3.4 Napíšte aké zlúčeniny sa tvoria hydratáciou týchto acetylénových zlúčenín:

a) prop-1-ínu (metylacetylénu)

$CH_3—C\equiv CH$

b) pent-2-ínu (metyletylacetylén)

$CH_3—C\equiv C—CH_2—CH_3$

3.3.5 Napíšte vzorec acetylénového uhľovodíka tvoriaceho pri adícii dvoch molekúl bromovodíka 3,3-dibróm-2,5-dimetylhexán.

3.3.6 Napíšte schému získania 2,2-dichlórbutánu z 2,3-dichlórbutánu.

4 Aromatické uhľovodíky

Aromatické uhľovodíky sú formálne nenasýtené cyklické uhľovodíky, ktoré vzhľadom na ich osobitné chemické a fyzikálne vlastnosti (mimoriadna nenasýtenosť v porovnaní s nenasýtenými alifatickými uhľovodíkmi, stálosť voči oxidácii, rovnaké vzdialenosti väzieb medzi uhlíkovými atómmi, diamagnetizmus) tvoria osobitnú časť uhľovodíkovej organickej chémie. Tá skupina aromatických zlúčenín, ktorú tvoria zlúčeniny s benzénovým jadrom, sa nazýva *benzenoidné zlúčeniny* (naftalén, antracén, fenantrén), ostatné aromatické deriváty, ktoré sú spravidla nositeľom náboja, sú *nebenzoidné*.

Aromatická zlúčenina musí spĺňať *Hückelove* podmienky *aromatičnosti* (odvodené pre monocyklické konjugované systémy)

a) systém je cyklický a planárny

b) vyznačuje sa konjugáciou po celom cyklickom systéme (uhlíky sú vždy v sp^2 hybridnom stave)

c) systém má $(4n + 2)$ π - elektrónov, kde $n = 0, 1, 2 ...$

Stálosť aromatických zlúčenín si vysvetľujeme schopnosťou susedných nehybridizovaných p_z orbitálov tvoriť delokalizovaný systém, v ktorom sa pohybujú tieto π - elektróny, a ktorý možno charakterizovať hodnotou *konjugačnej energie*. Jej hodnotu získame ako rozdiel energie delokalizovanej štruktúry a štruktúry s lokalizovanými dvojitými väzbami.

☝ *Pozn.:* Všeobecný názov aromatických uhľovodíkov je *arén*. Odtrhnutím vodíka vzniká jednoväzbová funkčná skupina - *aryl*.

Aromatické uhľovodíky delíme na *monocyklické* a *polycyklické*. Ich názvy sú väčšinou triviálne. Ich substitučné názvoslovie je analogické tvorbe názvov pre *acyklické* zlúčeniny.

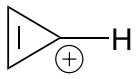
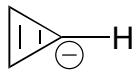
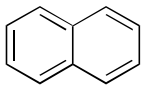
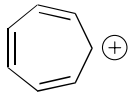
Úlohy

4.1.1

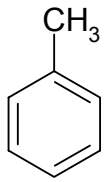
a) Vysvetlite, čo je konjugačná energia a udajte jej hodnotu pre benzén.

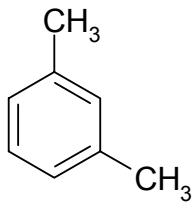
b) Napíšte a porovnajte dĺžku väzby uhlík - uhlík v alkánoch, alkénoch a v benzéne.

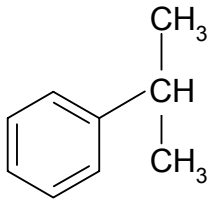
4.1.2 Doplňte nasledujúcu tabuľku podľa vzoru.

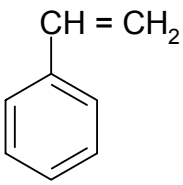
Zlúčenina	**Názov**	**Počet π elektr.**	**Aromaticita**	**Druh arom. zlúčeniny**
	cyklopropény-liový katión	2	aromatická	nebenzenoidná
				
				
				

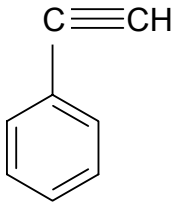
4.1.3 Nazvite nasledujúce zlúčeniny triviálnym názvom a ako derivát benzénu.

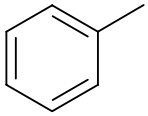


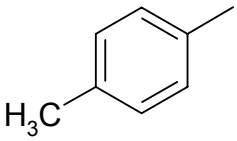


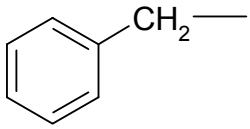


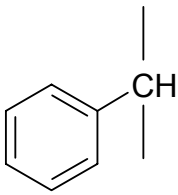


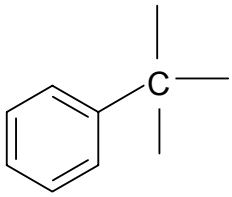




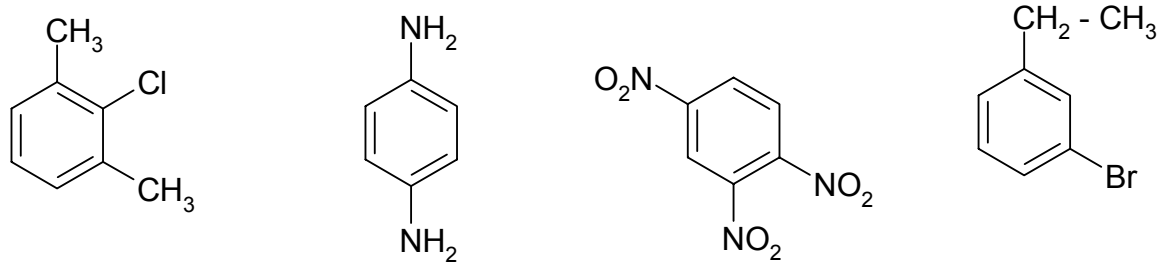




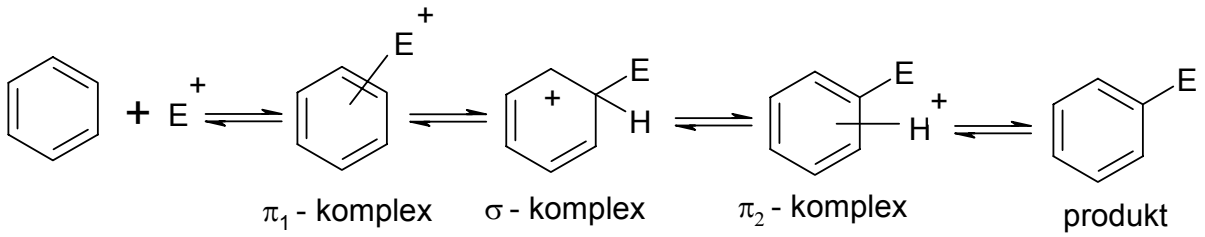




4.1.4 Napíšte názvy derivátov benzénu.

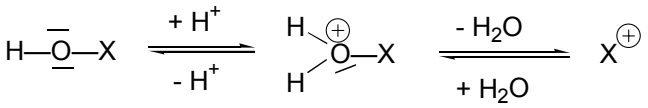


Najtypickejšie reakcie aromatických zlúčenín sú elektrofilné substitučné reakcie - S_E . Ich priebeh možno obecne vyjadriť nasledovne:

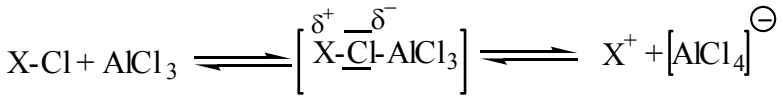


Elektrofilné činidlo $E^{\oplus}$ môže byť katión, alebo častica s nedostatkom elektrónov. Pripravuje sa :

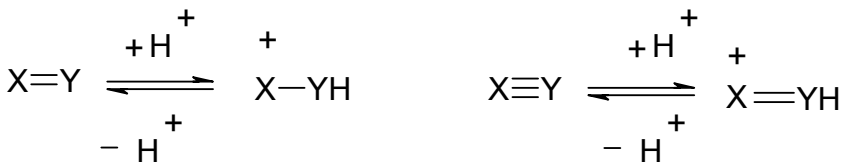
1. Zo zlúčenín všeobecného vzorca H - O - X pôsobením H^+



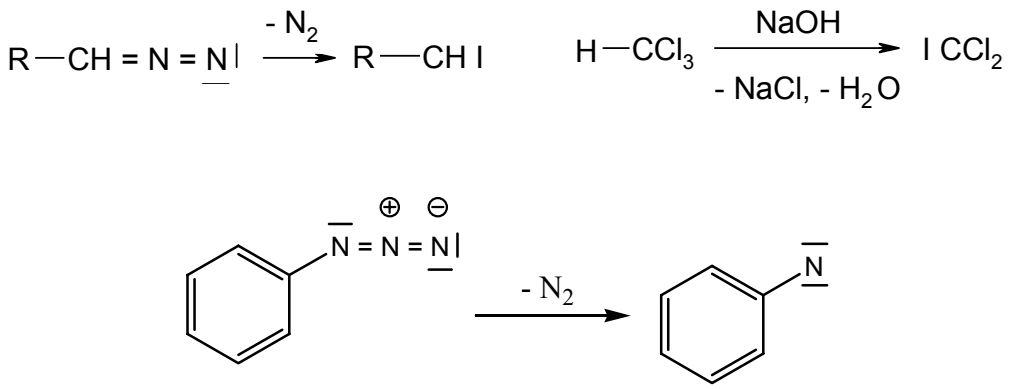
2. Zo zlúčenín všeobecného vzorca X—Cl pôsobením $AlCl_3$



3. Zo zlúčenín obsahujúcich násobnú väzbu X = Y resp. X = Y adíciou protónu



4. Iné spôsoby prípravy elektrofilných činidiel: karbény, nitrény



4.1.5 Napíšte vznik elektrofilného činidla pri :

a) nitrácii, b) halogenácii, c) Friedelovej-Craftsovej alkylácii alkylhalogenidom, alkénom a alkoholom, d) Friedelovej-Craftsovej acylácii, e) Reimerovej-Thiemannovej reakcii.

Elektrofilné činidlo atakuje na aromatickom systéme miesto s najväčšou π-elektrónovou hustotou. V benzéne sú všetky polohy rovnocenné. V prípade substituovaného benzénu dochádza k zmene π-elektrónových hustôt na nesubstituovaných uhlíkoch jadra, a preto od typu substituenta závisí miesto naviazania elektrofilného činidla E^+, ktorá sa prejavuje v σ-komplexe. Vo všeobecnosti elektrónodonorné substituenty budú S_E reakcie urýchľovať, elektrónoakceptorné substituenty naopak budú tento typ reakcie spomaľovať. Keďže aromatické jadro je konjugovaný systém π-elektrónov, treba uvažovať, že okrem indukčného vplyvu substituenta sa uplatnia i konjugačné (mezomérne) efekty. Substituenty vyznačujúce sa +M efektom (alebo ak tento je prevládajúci) orientujú vstup ďalšieho substituenta do polohy 2- a 4- (orto a para).

Sú to *substituenty prvého poriadku*:

– O^-, – OR, – SR, – NH_2, – OCOR (R = H, alkyl, aryl, acyl), – CH_3, – CH_2R, – CHR_2,

– CR_3, – CH=CH– R (R = alkyl, aryl, OH, NH_2, halogén a pod.)

– F, – Cl, – Br, – I (dezaktivačný účinok)

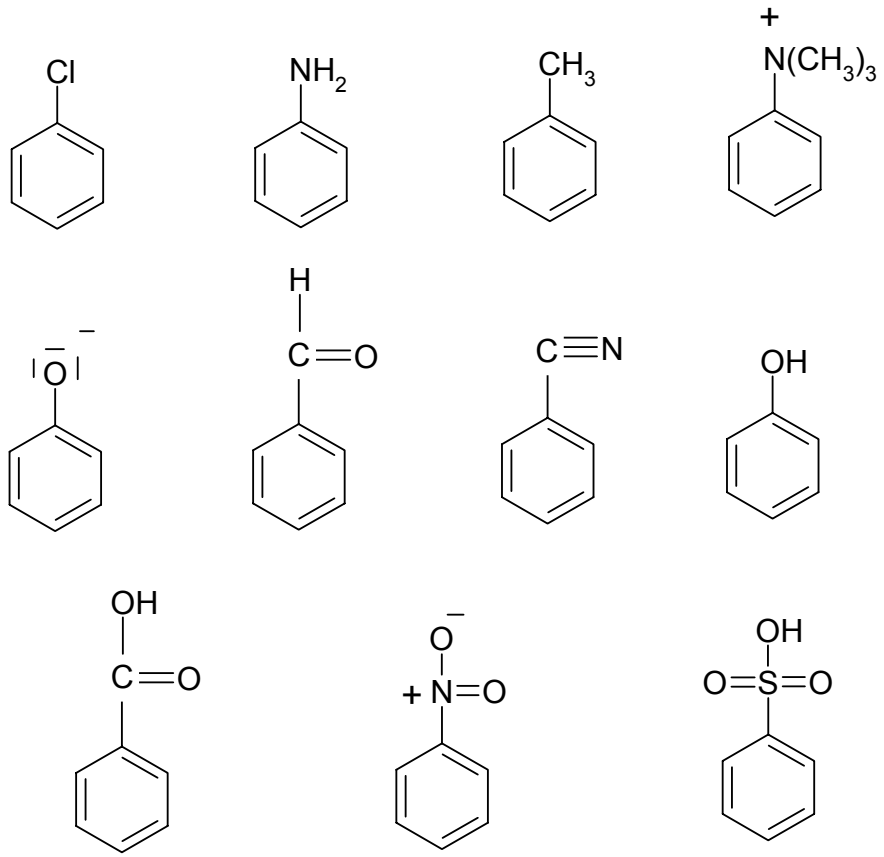
Elektrónoakceptorné substituenty na aromatickom jadre pôsobia dezaktivačne pri S_E reakciách a orientujú substitúciu do polohy 3 - (meta).

Sú to *substituenty druhého poriadku:*

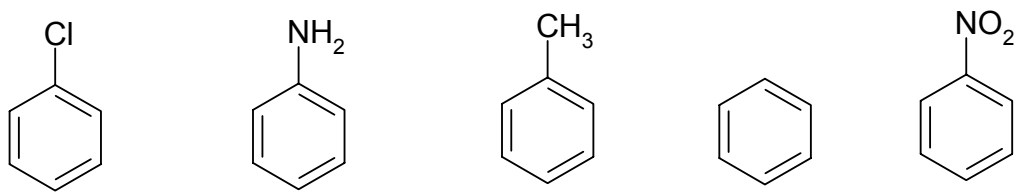
– SO_3H, – SO_2R, – NO_2, – N^+HR_2, – N^+R_3, (R = H, alkyl, aryl), – CN, – COX (R = H, OH, SR, NR_2, alkyl, aryl, halogén)

4.1.6 Napíšte mechanizmus nitrácie toluénu.

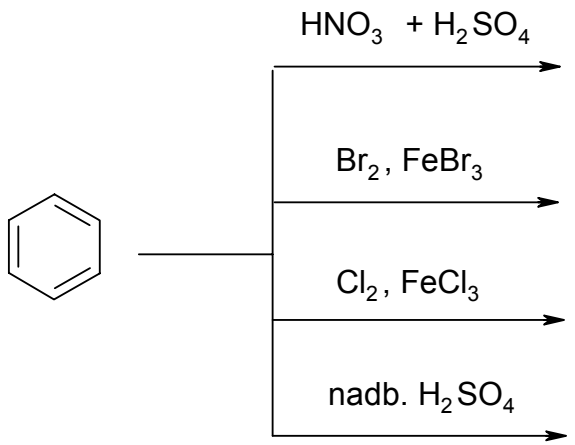
4.1.7 Naznačte elektrónové efekty, ktorými príslušné substituenty v uvedených zlúčeninách vplývajú na elektrónovú hustotu jadra a vyznačte miesta zhustenia resp. zriedenia elektrónov. Vysvetlite pojmy aktivujúci a dezaktivujúci substituent pre ďalšiu elektrofilnú reakciu.



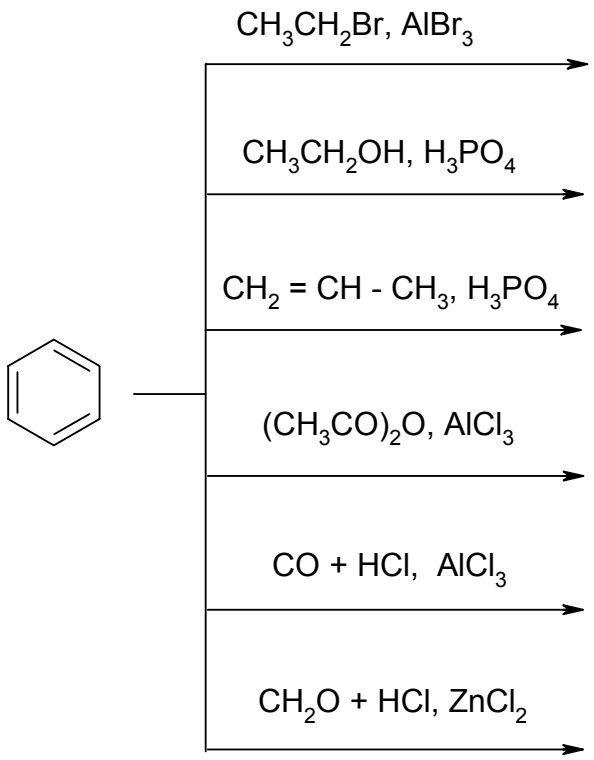
4.1.8 Zoraďte nasledujúce zlúčeniny podľa klesajúcej reaktivity v S_E reakciách a zdôvodnite.



4.1.9 Doplňte produkty reakcií a pomenujte ich. Aké častice sú v jednotlivých reakciách atakujúce elektrofilné činidlo a ako vzniklo?

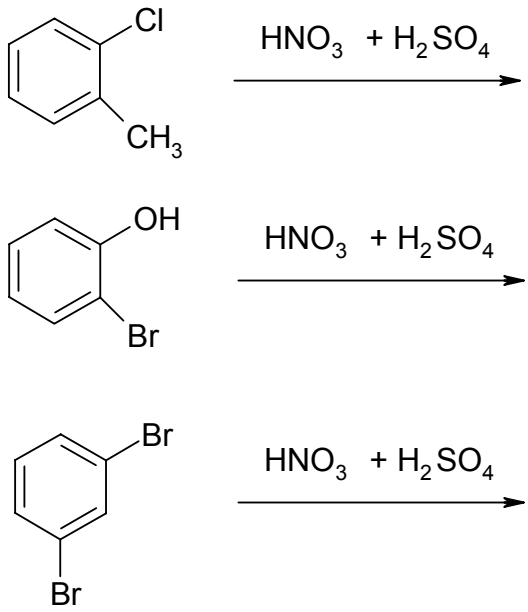


4.1.10 Doplňte nasledujúce reakcie a pomenujte ich produkty. Akú funkciu majú v jednotlivých reakciách katalyzátory?



☝ *Pozn.:* Pri elektrofilnej substitučnej reakcii disubstituovaného aromatického jadra vznikajú deriváty, zodpovedajúce orientačným účinkom skupiny - polohové izoméry. Aký počet a aké množstvo, bude závisieť od *orientačného účinku substituentov.*

4.1.11 Na základe orientačnej sily substituentov doplňte nasledujúce reakcie a pomenujte produkty.



4.1.12 Pripravte z benzénu:

a) 2-nitrobenzoovú kyselinu
b) 3-nitrobenzoovú kyselinu
c) 4-nitrobenzoovú kyselinu
d) 2-brómnitrobenzén
e) 3-brómnitrobenzén
f) 4-brómnitrobenzén

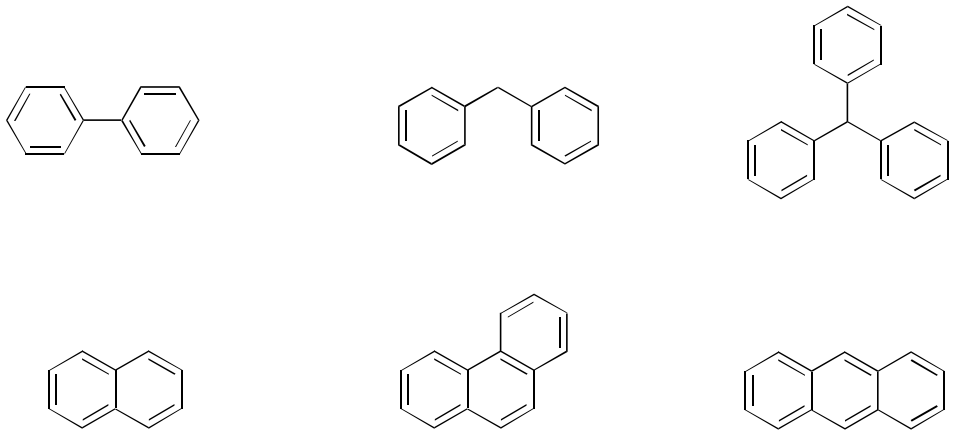
4.1.13 Napíšte reakcie, ktoré predstavujú priemyselné využitie benzénu a uveďte ich využitie.

☝ *Pozn.:* Medzi aromatické uhľovodíky sa počítajú aj zlúčeniny, kde dve alebo viac benzénových jadier je spojených väzbou C – C. Možno ich rozdeliť na :

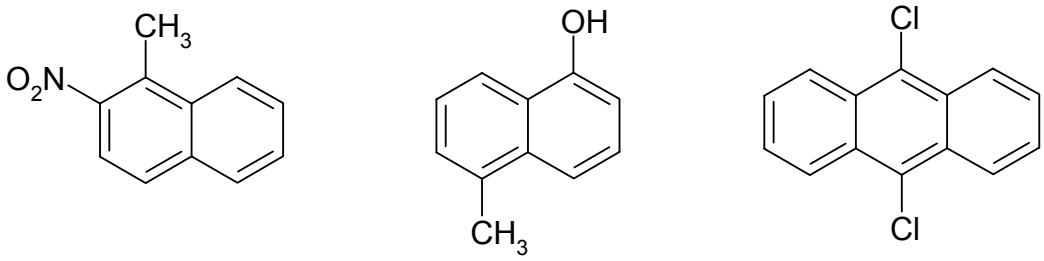
a) aromatické uhľovodíky kondenzované, kde benzénové jadrá sú spojené prostredníctvom väzby C – C spoločnej pre obe jadrá

b) aromatické uhľovodíky s lineárnym reťazcom, kde benzénové jadrá sú bezprostredne spojené jednoduchou väzbou alebo prostredníctvom metylénového môstika.

4.1.14 Uveďte názvy nasledujúcich uhľovodíkov a očíslujte jednotlivé atómy.

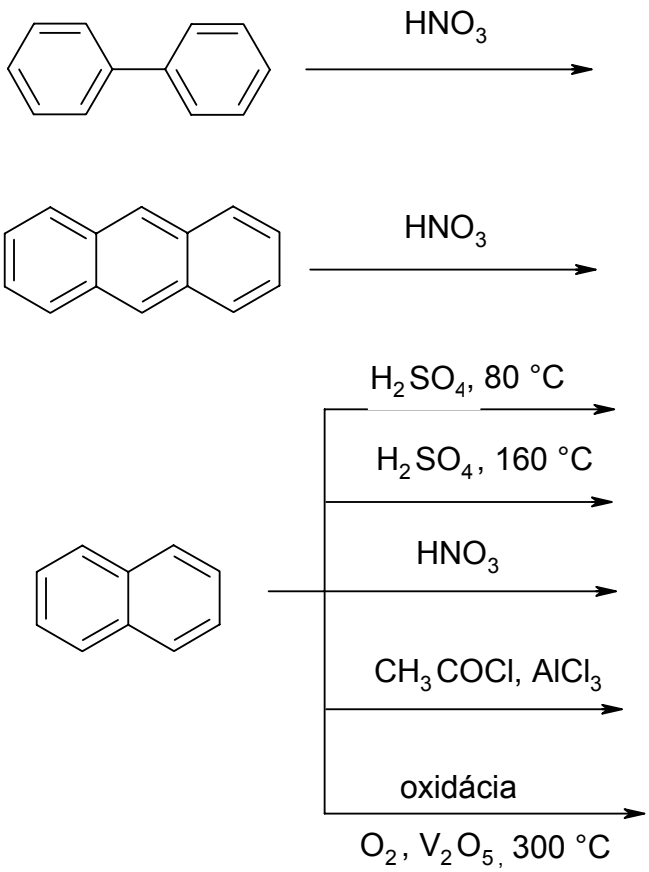


4.1.15 Nazvite uvedené zlúčeniny:



☝ *Pozn.:* Zatiaľ čo bifenyl sa správa v S_E reakciách ako benzén s elektronodonorným substituentom, naftalén orientuje tieto substituenty prevažne do 1-polohy a antracén do polohy 9.

4.1.16 Doplňte reakčnú schému a pomenujte produkty:



4.1.17 Napíšte reakciu, ktorou z cyklopentadiénu vznikne aromatická zlúčenina.

4.1.18 Čo vznikne reakciou etylbenzénu s:

a) brómom v prítomnosti Fe

b) $KMnO_4$

c) SeO_2

4.1.19 Napíšte, čo vznikne oxidáciou benzénu a naftalénu s oxidom vanadičným ako katalyzátorom.

4.1.20 Nazvite produkt reakcie benzénu a terc. butylalkoholu v prítomnosti H_3PO_4.

4.1.21 Pripravte n-propylbenzén z benzénu Friedelovou-Craftsovou reakciou.

4.1.22 Pripravte z benzénu:

a) fenol cez kyselinu benzénsulfónovú

b) 3-nitrobenzaldehyd

c) benzylchlorid a benzylalkohol

5 HALOGÉNDERIVÁTY

5.1 S_N reakcie a reakcie s kovmi

Halogénderiváty sú organické zlúčeniny, ktoré obsahujú v molekule jeden alebo viac atómov halogénu. Ich názvy sa tvoria pridaním koncovky *-halogenid* k názvu funkčnej skupiny uhľovodíka (metyljodid) alebo pridaním predpony, ktorú tvorí názov halogénu k názvu základného uhľovodíka (jódmetán).

Reaktivita halogénderivátov závisí od:

1) halogénu - J >> Br > Cl >> F
2) povahy uhľovodíkovej skupiny
   a) halogénderiváty so zvýšenou reaktivitou (terciárne, benzylové, alylové a propargylové typy)
   b) so zníženou reaktivitou (halogénarény a vinylové typy)
   c) s normálnou reaktivitou (primárne a sekundárne halogénalkány)

Úlohy

5.1.1 Napíšte vzorce 6 halogénderivátov, nazvite ich a zaraďte do troch skupín podľa reaktivity.

5.1.2 Vysvetlite, prečo sú jódderiváty reaktívnejšie ako chlórderiváty; rozoberte pojmy polarita a polarizovateľnosť väzby.

Halogénderiváty dávajú reakcie:

a) sprevádzané zánikom väzby C — halogén (typické reakcie) substitučné $\mathbf{S_N}$ a eliminačné **E**

b) uhľovodíkového zvyšku molekuly (netypické reakcie) reakcie alkánov a cykloalkánov $\mathbf{S_R}$, aromátov $\mathbf{S_E}$

Najcharakteristickejšia reakcia halogénderivátov, *nukleofilná substitúcia* môže prebiehať mechanizmom S_N1 a S_N2. Monomolekulová substitúcia $\mathbf{S_N1}$ prebieha v dvoch stupňoch:

$$R{-}X \xrightarrow{\text{pomaly}} R^{+} + X^{-}$$

$$R^{+} + N| \xrightarrow{\text{rýchlo}} R{-}N$$

Bimolekulová substitúcia $\mathbf{S_N2}$ prebieha v jednom stupni:

$$Y^{-} + R{-}X \rightleftharpoons [\, Y^{\delta-} \ldots R \ldots X^{\delta-} \,] \longrightarrow R{-}Y + X^{-}$$

Vznikajúci aktívny komplex má štruktúru bipyramídy a môže vzniknúť len za podmienok, ak sa činidlo Y^{-} môže priblížiť k reakčnému centru z opačného smeru na účinnú vzdialenosť vzniku prechodnej väzby.

☝ *Pozn.:* Ak uhlík, na ktorom je viazaný halogén, je chirálny, dochádza k zmene konfigurácie molekuly (Waldenov obrat – inverzia konfigurácie).

Štúdium S_N reakcií na chirálnom uhlíku pomáha určiť, ktorým mechanizmom reakcia prebieha. Pri S_N2 reakcii ako je už spomenuté dochádza k inverzii konfigurácie molekuly, pri S_N1 je výsledkom reakcie opticky inaktívny racemát. Činidlami pri S_N1 a S_N2 reakciách sú *nukleofily*, t. j. látky schopné odovzdávať voľný elektrónový pár na vytvorenie väzby. Patria sem zásady, organické a anorganické anióny a neutrálne molekuly.

Anióny: hydridový anión H^{-},

karboanióny (získané z C — kov)

acetylenidový anión $-C \equiv \underline{C}^{-}$

kyanidový anión $-C \equiv \underline{N}$

kyslíkaté anióny RO^{-}, HO^{-}, $RCOO^{-}$, HOO^{-}

sírne anióny $R-S^{-}$, $H-S^{-}$, $R-COS^{-}$

dusíkaté anióny H_2N^{-}, RHN^{-}, R_2N^{-}, N_3^{-}

halogenidové anióny F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}

Neutrálne molekuly:

R_3N, NH_2OH, $H_2N{-}NH_2$, $R{-}NH{-}NH_2$, NH_2CONH_2, R_3P, R_2O, R_2S,.....

☝ *Pozn.:* Či reakcia bude prebiehať S_N1 alebo S_N2 mechanizmom záleží na povahe uhľovodíkovej skupiny R, na halogéne X, na povahe nuklefilného činidla Y^- , ako aj na reakčnom prostredí.

Nukleofilné činidlá s jedným reakčným centrom dávajú jednotný produkt pri oboch mechanizmoch. Ak má nukleofil dve rozdielne reakčné centrá, platí *Kornblumovo* pravidlo - pri S_N1 reaguje najzásaditejším atómom v molekule, pri S_N2 atómom s najväčšou nukleofilitou.

5.1.3

a) Ako ovplyvní rýchlosť S_N reakcií zmena koncentrácie nukleofilného činidla?

b) Zoraďte nasledovné nukleofilné činidlá podľa klesajúcej nukleofility:

H_2O, $C_6H_5O^-$, CH_3COO^-, OH^-,

5.1.4 Doplňte reakcie a pomenujte produkty.

CH_3CH_2Br + NaOH (AgOH) =

+ CH_3O^- =

+ NaSH =

+ CH_3S^- =

+ NH_3 =

CH_3CH_2Br + CH_3NH_2 =

+ $(CH_3)_2NH$ =

+ $(CH_3)_3N$ =

+ NaCN =

+ NaC≡CH =

+ CH_3MgBr =

5.1.5 Pri S_N reakciách hrá významnú úlohu voľba rozpúšťadla. Vysvetlite, prečo polárne rozpúšťadlo silne zvyšuje rýchlosť S_N1 reakcie a ako vplýva na reakciu typu S_N2 .

5.1.6 Vysvetlite, prečo pri hydrolýze opticky aktívneho 1-fenyl-1-chlóretánu dostávame inaktívny 1-fenyletanol.

5.1.7 Doplňte reakcie, vyznačte ich mechanizmus a pomenujte produkty:

a) $C_2H_5Br + OH^- =$

b) $\quad + AgCN =$

5.1.8 Halogénderiváty reagujú ochotne s kovmi. Využite tento poznatok pri reakciách:

a) pripravte etylbenzén Wurtzovou - Fittigovou reakciou

b) doplňte reakcie:

$C_6H_5Cl + Na =$

$2\ C_6H_5I + 2\ Na =$

5.1.9 V organickej syntéze sa často využívajú Grignardove činidlá. Aké sú to zlúčeniny, ako sa pripravujú? Uveďte príklad na ich využitie s objasnením mechanizmu pôsobenia (napr. adícia na karbonylovú skupinu).

5.1.10 Ako sa prejavujú priestorové podmienky pri nukleofilných a eliminačných reakciách halogénderivátov?

5.1.11 Vysvetlite všeobecne a na príkladoch rôznych kovov (Na, K, Li, Zn, Al, Mg) priebeh reakcie halogénderivátov s kovmi.

5.1.12 Za akých podmienok vzniká z propánu

a) izopropylbromid

b) alylchlorid

c) 1,2-dichlórpropán

5.1.13 Reakcia butan-1-olu s HBr prebieha mechanizmom S_N2 a reakcia 2-metyl propan-2-olu s rovnakým činidlom mechanizmom S_N1.Vyznačte mechanizmus týchto reakcií.

5.1.14 Terc. butylbromid reaguje s kyselinou octovou nasledovne:

$(CH_3)_3C–Br + CH_3COO^- = (CH_3)_3C–OCOCH_3 + Br^-$

a) vysvetlite, o aký typ reakcie ide

b) ak sa do reakčnej zmesi pridá octan sodný, nemení sa rýchlosť reakcie?

5.1.15 3-chlórpentán reaguje s trietylamínom. Ukážte, že táto reakcia je S_N reakcia:

a) vysvetlite, prečo reakciu urýchľuje voda, etanol resp. metanol

b) produkty tejto reakcie sa hydrolyzujú vo vode, resp, v zmesi voda - acetón 1:1 a v kyseline mravčej. Kinetické sledovanie reakcie ukazuje jej S_N2 priebeh. Naznačte mechanizmus a určite v ktorom rozpúšťadle bude reakcia rýchlejšia.

5.1.16 Chlorid uhličitý je dôležité rozpúšťadlo. Napíšte reakciu využívanú pri jeho priemyselnej výrobe.

5.1.17 Ako sa vyrába priemyselne fenol? Odhadnite reakčné podmienky jeho vzniku pri hydrolýze chlórbenzénu.

5.1.18 Zohrievaním halogénderivátov na vysokú teplotu prebieha eliminácia homolytická. Napíšte mechanizmus rozkladu 2- jódbutánu teplom (350°C).

5.1.19 Využite reakcie halogénderivátov a napíšte príklady na nasledujúce reakcie:

a.) metódu predĺženia uhlíkového reťazca o jeden uhlíkový atóm

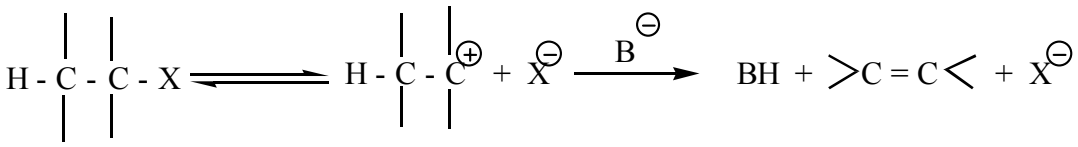
b.) dve od seba nezávislé metódy predĺženia uhlíkového reťazca o dva uhlíkové atómy.

5.1.20 Napíšte hlavný a vedľajší produkt eliminácie 2-chlór-2,4-dimetylpentánu.

5.2 HALOGÉNDERIVÁTY - Eliminačné reakcie

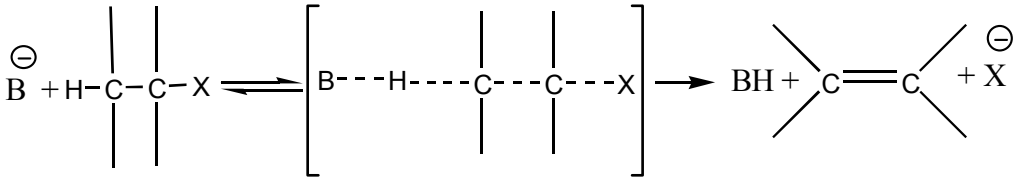
Pri eliminačných reakciách halogénderivátov dochádza k odštiepeniu molekuly halogénvodíka za vzniku dvojitej väzby v molekule; priebeh reakcie môže byť *homolytický* aj *heterolytický*. Heterolytické eliminácie prebiehajú obvykle súbežne s S_N reakciami a majú aj podobný mechanizmus. Prebiehajú mechanizmom E_1 alebo E_2.

Podľa mechanizmu E_1 sa eliminácia uskutočňuje :



Vzniknutý karbóniový katión je rovnaký pre S_N1 ako aj pre E_1.

Podľa mechanizmu E_2 sa eliminácia uskutočňuje:



☝ *Pozn.:* Eliminácia tohto typu je *stereošpecifická trans* - eliminácia.

Úlohy

5.2.1 Porovnajte substitučné nukleofilné a eliminačné reakcie terc. butylchloridu a etylbromidu a napíšte ich reakčné mechanizmy.

☝ *Pozn.:* Pomer S_N a E reakcií môžeme ovplyvniť teplotou reakcie, bázicitou resp. nukleofilitou činidla, povahou substituenta v blízkosti reakčného centra a polaritou rozpúšťadla.

5.2.2 Napíšte produkty reakcií:

$CH_3 - CH(Br) - CH_2 - CH_3 + CH_3CH_2 - SNa =$

$+ CH_3CH_2 - ONa =$

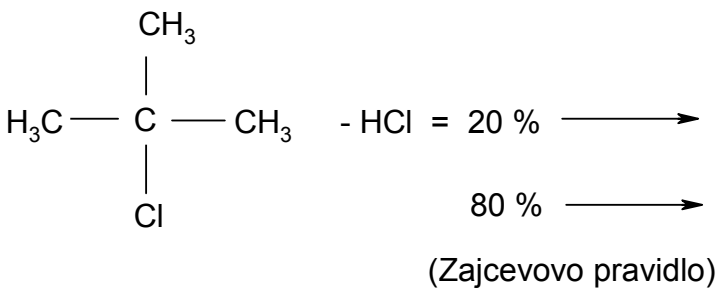
5.2.3 Posúďte, pri ktorej z reakcií pri rovnakej teplote bude prebiehať prevážne substitúcia (S) a v ktorej eliminácia (E). Odpoveď hľadajte vo vplyve rozpúšťadla na mechanizmus reakcie.

$CH_3CH_2CH_2 - Br + NaOH, C_2H_5OH\ (96\%) =$

$+ HOH / C_2H_5OH\ (20\%) =$

☝ *Pozn.:* Podstata empiricky zistených pravidiel eliminácie je podľa Zajceva skrytá vo vzťahu štruktúra - reaktivita. Ľahkosť eliminácie halogénvodíka závisí od štruktúry východiskového halogénderivátu.

5.2.4 Riešte nasledujúcu reakčnú schému a pomenujte východiskové a konečné zlúčeniny reakcií. Diskutujte o ochote vzniku jednotlivých produktov reakcií.



☝ *Pozn.:* Adičné reakcie halogénalkénov prebiehajú ťažšie ako u alkénov. Môžu sa uskutočniť heterolyticky aj homolyticky.

5.2.5 Adujte HBr na nasledovné zlúčeniny; uveďte aké pravidlá pri tejto adícii platia:

a) $CH_2 = CHCl + HBr$ =

b) $CCl_2 = CHCl + HBr$ =

$CF_3 - CH = CH_2 + HBr$ =

c) $CH_2 = CH - CH_2 - Br + HBr$ $\xrightarrow{\text{tma, bez } O_2}$

$\xrightarrow{H_2O_2,\ O_2}$

Reakcie aromatických halogénderivátov

5.2.6

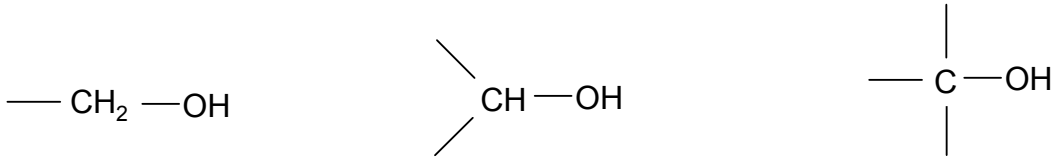
a) Aký vplyv má prítomnosť halogénu na jadre na jeho reaktivitu v S_E reakciách?

b) Pripravte z chlórbenzénu 1,2- a 1,4-dichlórbenzén.

6.1 Hydroxyderiváty I.

Organické zlúčeniny, ktoré obsahujú v molekule jednu, prípadne viac hydroxylových skupín, delia sa na *alkoholy* a *fenoly*. U alkoholov sú tieto jednoväzbové funkčné skupiny nadviazané na nasýtený sp^3 - hybridizovaný uhlík, u fenolov na uhlík s sp^2 hybridizáciou, ktorý je súčasťou aromatického systému.

Podľa počtu hydroxylových skupín sa rozdeľujú na mono-, di-, tri- až polyhydroxyderiváty. Alkoholy podľa uhľovodíkovej časti sa delia na alkoholy *primárne, sekundárne a terciárne*.

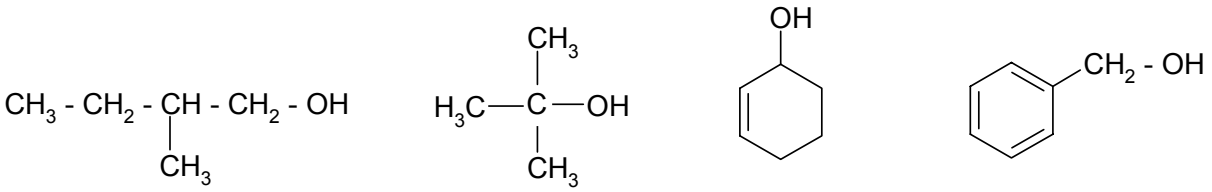


primárne sekundárne terciárne

☝ *Pozn.:* Podľa pravidiel názvoslovia pre hydroxyderiváty sa tvoria ich substitučné názvy pridaním lokanta (1,2...) a koncovky *- ol, - diol*... k názvu uhľovodíka. Skupinové názvy sa tvoria pridaním koncovky alkohol k uhľovodíkovému zvyšku. Fenoly používajú často triviálne názvy.

Úlohy

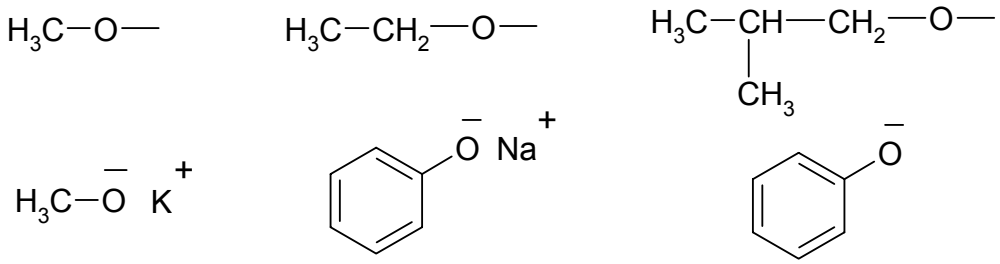
6.1.1 Uveďte substitučné, resp. skupinové názvy alkoholov :



6.1.2 Napíšte vzorce nasledujúcich hydroxyderivátov:

glycerol etylénglykol (o-, m-, p-)krezol rezorcinol pinakol

6.1.3 Doplňte názvy :

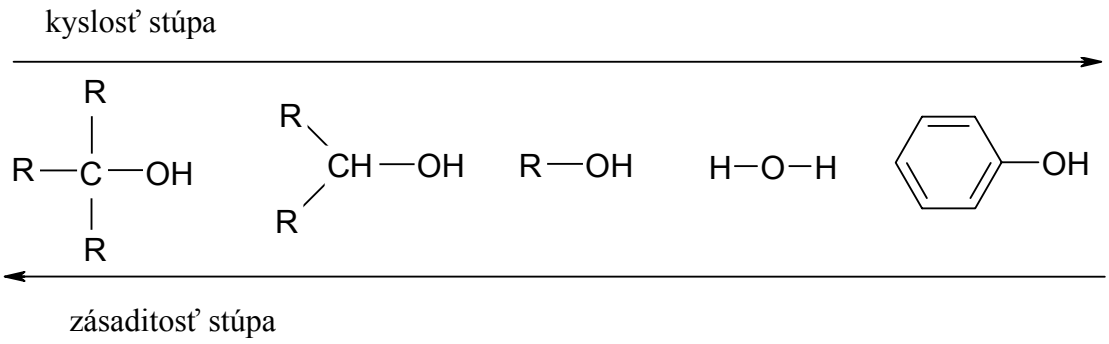


☝ *Pozn.:* Nižšie alkoholy sú neobmedzene miešateľné s vodou, vyššie (od C_{15}) sa podobajú alkánom. Body varu alkoholov sú podstatne vyššie ako body varu alkánov s podobnou molekulovou hmotnosťou (tvorba vodíkovej väzby).

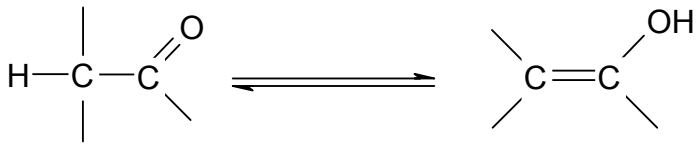
6.1.4 Aké typy vodíkovej väzby poznáte a ktoré atómy sú schopné ju vytvárať?

6.1.5 V etanolickom roztoku fenolu je možný výskyt viacerých medzimolekulových vodíkových väzieb. Znázornite ich.

Hydroxylová skupina má jednak zásaditý charakter (voľné elektrónové páry kyslíka), jednak kyslý charakter (kyslý vodík OH skupiny). Alkoholy sú slabšie kyseliny ako voda. Kyslosť stúpa v poradí terc.< sek. < prim. Alkoholáty sú silnejšie bázy a nukleofilnejšie činidlá ako alkoholy. Voľné elektrónové páry na kyslíku podmieňujú zásadité vlastnosti alkoholov; zásaditosť alkoholov je vyššia ako vody.



Fenoly sú silnejšie kyseliny ako alkoholy (voľný elektrónový pár sa zapojil do konjugácie s elektrónmi π-väzbového orbitálu benzénu). Fenolátový anión je stabilnejší ako anión alkoholátový, lebo nastáva dostatočná delokalizácia záporného náboja z kyslíka na aromatické jadro; zároveň je slabším nukleofilným činidlom a slabšou zásadou. Hydroxyderiváty s OH skupinou na uhlíku s dvojitou väzbou dávajú oxo - enolovú tautoméria:



oxo enol

Vnútorná energia tautomérov je blízka a môžu sa nachádzať jeden vedľa druhého. V prípade fenolov (OH skupina na sp^2 uhlíku) je stabilná enol forma, lebo je nevýhodné vytvoriť oxo formu kvôli narušeniu aromatického charakteru. So zvyšovaním počtu hydroxylových skupín sa zvyšuje možnosť izomerizácie na oxo formu.

6.1.6 Vysvetlite zmysel symbolov pK_a a pK_b .

6.1.7 Vysvetlite rozdielne hodnoty pK_a pre metanol (16), metán (50), kyselinu metánovú (3,77) a fenol (9,95).

6.1.8 Na základe poznatku, že zavedenie elektrónoakceptorných substituentov do molekuly organickej zlúčeniny zvyšuje jej kyslosť , vysvetlite nasledujúce hodnoty pK_a :

fenol (9,95), 2-nitrofenol (7,5), 3-nitrofenol (8,35), 4-nitrofenol (7,14), 2,4-dinitrofenol (4,01) a 2,4,6-trinitrofenol (1,02) .

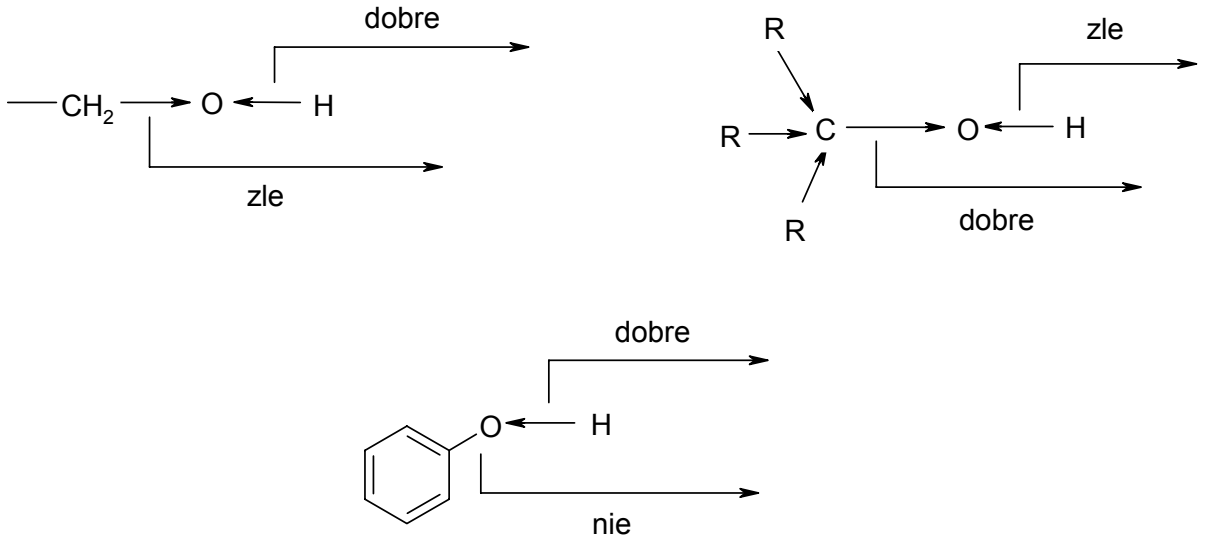
6.1.9 Diskutujte oxo - enolovú tautoméria vinylalkoholu a fenolu.

Reakcie na funkčnej skupine hydroxyderivátov.

Štiepenie väzby O - H : reakcie s kovmi a so silnými zásadami, oxidácia, reakcie s organickými kyselinami a ich derivátmi.

Štiepenie väzby C - O : reakcie s anorganickými kyselinami a ich derivátmi (S_N reakcie), eliminačné reakcie a niektoré redukcie.

Uhlíkový zvyšok rozhodujúcim spôsobom ovplyvňuje ochotu CO a OH väzieb k heterolytickému rozštiepeniu. Obraz o reaktivite rôznych typov alkoholov si môžeme vytvoriť podľa nasledovnej schémy:



6.1.10 Naznačte laboratórny spôsob prípravy alkoholátov a určite, na čo sa tieto činidlá v organickej syntéze používajú.

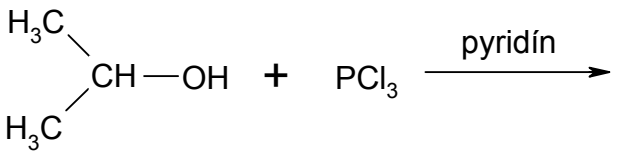
6.1.11 Uveďte akým mechanizmom prebieha S_N reakcia etanolu, 2-metylpropán-2-olu a 2,2-dimetylpropanolu s HBr. Uvážte, či za vhodných podmienok aspoň v jednom prípade neprebieha aj konkurenčná eliminačná reakcia, alebo prešmyk.

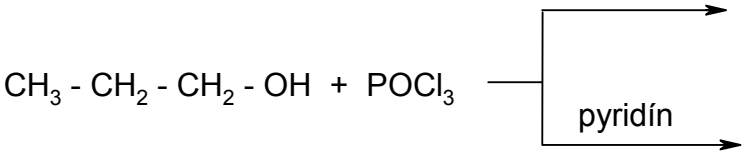
6.1.12 Dôkazom priebehu reakcie S_N1 mechanizmom je vznik izomérov. Vysvetlite, prečo reakčná zmes 2-butén-1-olu (krotylalkoholu) a HBr poskytuje dva produkty.

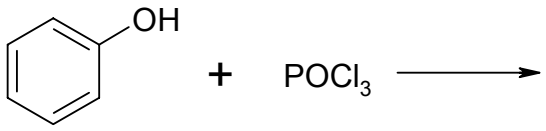
☝ *Pozn.:* Významné sú reakcie hydroxyderivátov s halogenidmi anorganických kyselín, ako sú PCl_3, PCl_5, $POCl_3$, $PSCl_3$, PBr_3, $SOCl_2$ atď.

6.1.13 Riešte reakcie :

$$2\ CH_3 - CH_2 - OH + PCl_3 \longrightarrow$$







$$CH_3 - CH_2 - OH + PBr_5 \longrightarrow$$

6.1.14 Vysvetlite, prečo produkty reakcie 2,2-dimetylpropan-1-olu s HCl a $SOCl_2$ nie sú totožné.

6.1.15 Kyslosť hydroxyderivátov závisí aj od hybridizácie uhlíka, na ktorom je hydroxylová skupina viazaná. Zoraďte podľa stúpajúcej kyslosti nasledujúce zlúčeniny :
a) fenol, b) cyklohexanol, c) 2-cyklohexén-1-ol, d) 2,4-cyklohexadién-1-ol.

6.1.16 Vysvetlite, prečo pri reakcii PCl_3 a etanolu za použitia bázy (pyridín, trimetylamín) vznikajú iné produkty ako za neprítomnosti bázického činidla.

6.1.17 Alkoholáty sa najčastejšie pripravujú reakciou alkalických kovov s alkoholmi. Napíšte dva príklady na prípravu alkoholátov a pomenu

6.1.18 Navrhnite reakciu na prípravu sekundárneho butylalkoholu z but-1-énu.

6.1.19 Pripravte: benzylalkohol z benzénu
glycerol z prop-1-énu

6.2 Hydroxyderiváty II.

Dehydratácia alkoholov je najčastejší spôsob prípravy alkénov. Za heterogénnych podmienok dochádza pri nej ku kontaktu pár alkoholu s katalyzátorom, napr. Al_2O_3. Pri homogénnych reakciách sa uskutočňuje táto eliminácia účinkom silných kyselín (minerálnych, organických, Lewisových), poprípade ich niektorých solí na alkoholy. Uvedená reakcia je stereošpecifická (trans eliminácia) a prebieha E_1 mechanizmom. Rýchlosť eliminácie klesá v rade : *terciárne* > *sekundárne* > *primárne* a jej smer sa riadi *Zajcevovým pravidlom* (prednostne vzniká alkén s najväčším počtom alkylov na násobnej väzbe).

Úlohy

6.2.1 Naznačte mechanizmus kyslo katalyzovanej dehydratácie alkoholov.

6.2.2 Aké produkty vznikajú dehydratáciou 2-metylbutan-2-olu s konc. kyselinou sírovou ?

6.2.3 Čo vznikne zahrievaním 3,3-dimetylbutan-2-olu s konc. kyselinou sírovou?

6.2.4 Napíšte produkty dehydratácie 1,2-diolov:

a) ak sú v molekule diolu dve rôzne OH skupiny (sekundárna a primárna)

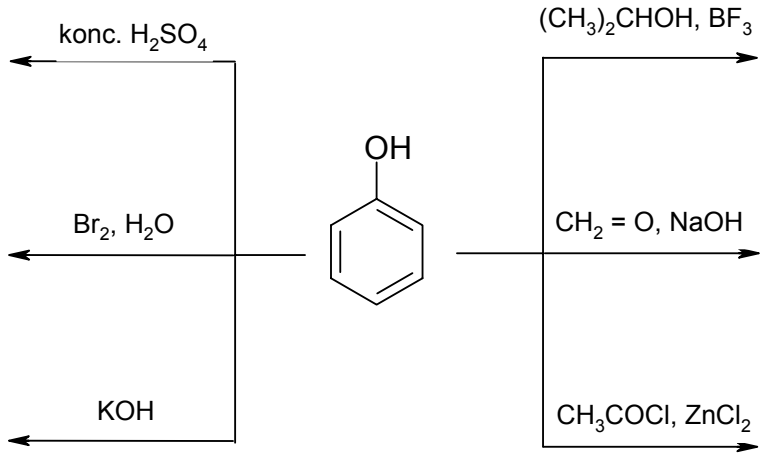
b) ak sú obidve skupiny sekundárne

c) ak diol nemá na funkčných uhlíkoch vodíky

Hydroxyskupina na aromatickom kruhu je o-, p- orientujúcim substituentom, ktorý uľahčuje S_E *reakciu* na jadre.

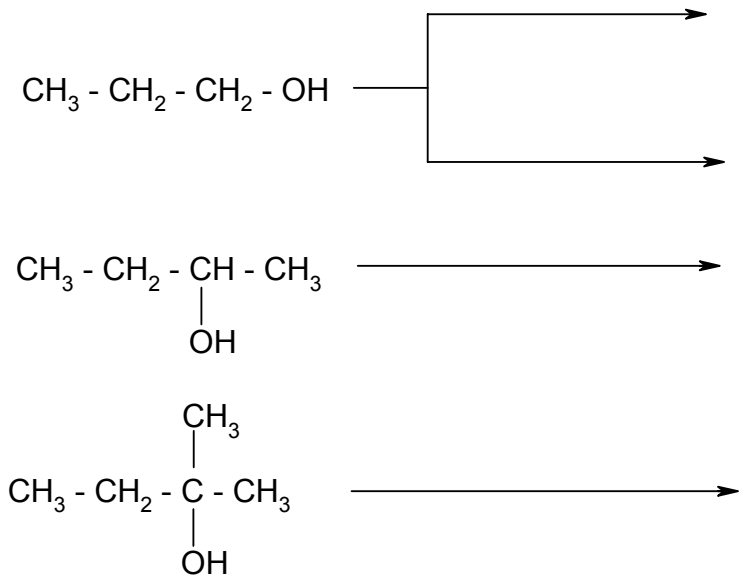
☝ *Pozn.:* Hydroxyderiváty sú prvým oxidačným stupňom uhľovodíkov. Alifatické a alicyklické hydroxyderiváty ďalšou *oxidáciou* poskytujú aldehydy alebo ketóny, resp. karboxylové kyseliny. Ľahko prebieha oxidácia fenolov (alebo polyhydroxyfenoly, chinóny i otvorenie kruhu).

6.2.5 Doplňte reakcie fenolov:

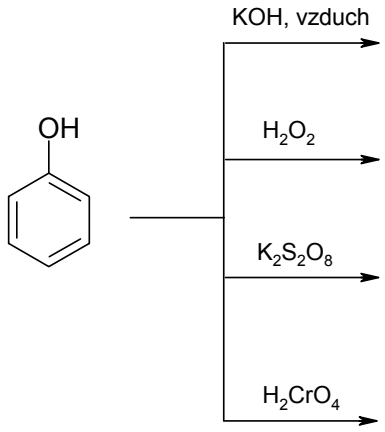


6.2.6

a) Uveďte podmienky oxidácie jednotlivých typov alkoholov i vznikajúce produkty.



b) Fenoly sú omnoho citlivejšie k oxidačným činidlám. Napíšte a pomenujte produkty reakcií:



6.2.7 Pôsobením konc. kyseliny sírovej na fenol vzniká zmes fenolsulfónových kyselín. Diskutujte priebeh tejto reakcie a naznačte všetky možné produkty reakcie.

6.2.8 Rovnako ľahko ako fenoly sa sulfonujú naftoly. Sulfokyseliny naftolu sa používajú ako kyslé kopulačné zložky pri výrobe azofarbív. Naznačte v rovniciach priebeh sulfonácie 1- a 2-naftolu.

6.2.9 Dehydratácia 1-fenylbutan-2-olu vedie prednostne k jedinému alkénu. Vysvetlite, aký je to produkt.

6.2.10 Napíšte priebeh oxidácie cyklopentanolu s $Na_2Cr_2O_7$ a H_2SO_4.

6.2.11 Vysvetlite, prečo pri reakcii fenolátu sodného s alylchloridom a ďalším zahriatím vzniká 2-alylfenol.

6.2.12 Pôsobením konc. kyseliny dusičnej vznikajú z hydroxyderivátov nitráty. Naznačte v rovniciach etylénglykolu a glycerolu s kyselinou dusičnou priebeh tejto reakcie.

6.2.13 Zohrievaním alkoholov na teplotu 600 - 800°C nastáva ich termická dehydratácia. Napíšte produkt termickej dehydratácie propan-2-olu pri 800°C.

6.2.14 Redukciou 2,2-dimetylcyklohexanónu vzniká 2,2-dimetylcyklohexanol, ktorý pri pokuse o dehydratáciu v kyslom prostredí podlieha molekulovému prešmyku. Napíšte rovnicami.

6.3 ÉTERY

Étery sú zlúčeniny, v ktorých je kyslíkový atóm viazaný buď s dvoma alkylovými alebo arylovými skupinami, alebo je súčasťou cyklu (cyklické étery).

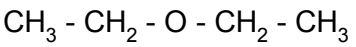
Étery dávajú reakcie, pri ktorých dochádza:

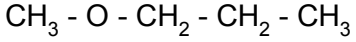
a) k roztrhnutiu väzby C – O
b) k substitúcii na alkylovej, resp. arylovej skupine
c) k reakcii na kyslíku

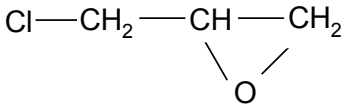
Pre názvy éterov sa používa substitučné, skupinové alebo aj triviálne názvoslovie.

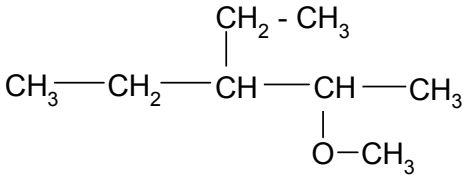
Úlohy

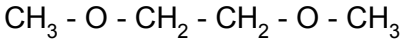
6.3.1 Pomenujte, resp. napíšte vzorce nasledujúcich zlúčenín:

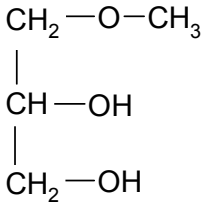


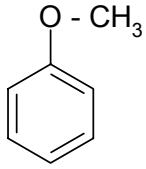




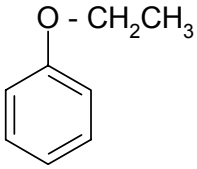




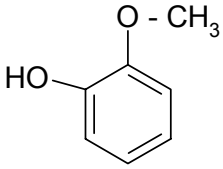




oxirán

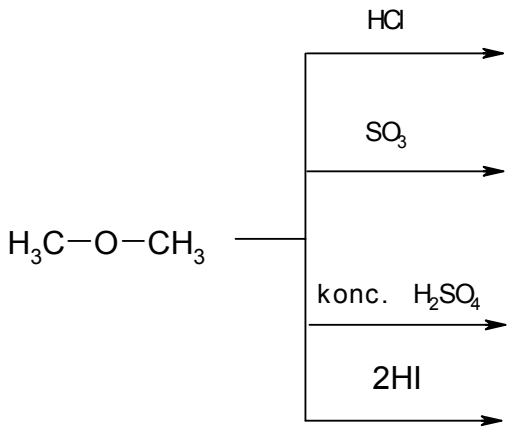


tetrahydrofurán

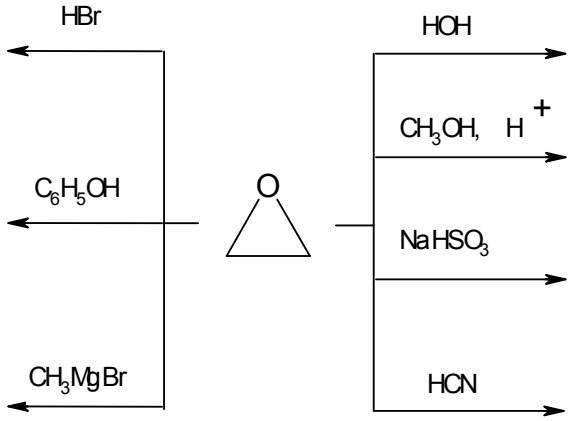


1,4-dioxán

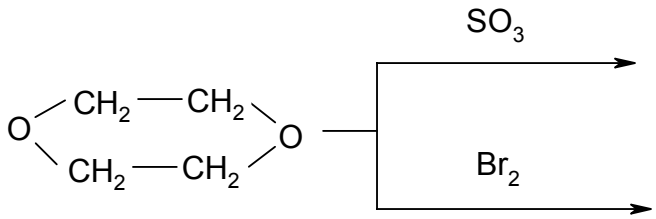
6.3.2 Napíšte a diskutujte priebeh reakcií :

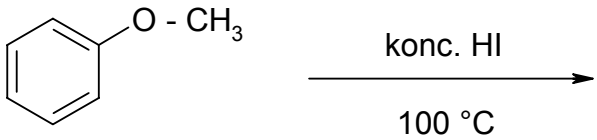


6.3.3 Vzhľadom na ostatné étery, oxirány sú mimoriadne reaktívne. Dávajú adičné reakcie sprevádzané otvorením kruhu. Doplňte reakcie.



6.3.4 Riešte a pomenujte produkty.





6.3.5

a) Oxidácia a halogenácia éterov sa uskutočňujú ako substitučné radikálové (S_R) reakcie na alkylovej skupine. Doplňte reakcie.

$$CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[\text{peroxid}]{Br_2} \qquad \xrightarrow[\text{- HBr}]{KOH}$$

b) Alkylarylétery dávajú ľahko elektrofilné substitučné (S_E) reakcie v o- a p- polohe aromatického kruhu. Uveďte príklad.

6.3.6 Vysvetlite, prečo étery R – O – R majú oveľa nižšiu teplotu varu ako alkoholy rovnakej molekulovej hmotnosti.

6.3.7 Éter používaný pre Grignardove reakcie nesmie obsahovať vodu ani alkohol. Prečo?

6.3.8 Akými jednoduchými chemickými reakciami rozlíšite dvojicu látok :
diizopropyléter a dialyléter
dietyléter a metyljodid

6.3.9 Pripravte:
a) z benzénu anizol (4-metoxybenzén)
b) z 1-jódbutánu 2-metoxybután

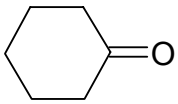
7 Karbonylové zlúčeniny

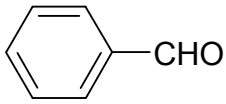
Tieto organické zlúčeniny obsahujú v molekule dvojväzbovú funkčnú skupinu (C = O) spojenú buď s jednou uhľovodíkovou skupinou a jedným vodíkom (na koncoch reťazca), a vtedy hovoríme o *aldehydoch R - CH = O*, alebo s dvomi uhľovodíkovými skupinami, a vtedy hovoríme o *ketónoch R - CO - R*. Karbonylové zlúčeniny sú značne rozmanité a reaktívne.

Úlohy

7.1.1 Uveďte substitučné, resp. triviálne a skupinové názvy týchto karbonylových zlúčenín:

$CH_3 - CO - CH_3$ $CH_3 - CH_2 - CHO$ $CH_2 = CH - CH_2 - CHO$





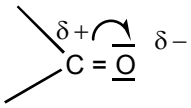
$CH_3 - CHO$

7.1.2 Napíšte štruktúrne vzorce:

a) formaldehyd b) kyselina 4 - formylbenzoová c) buta - 2,3 - dión

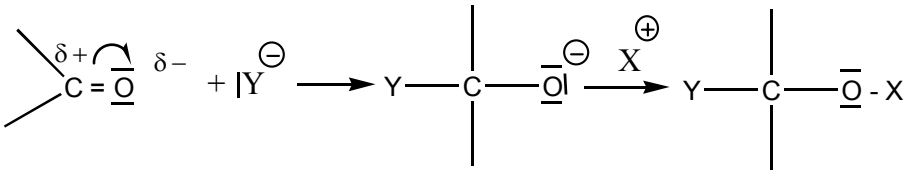
d) benzylidénacetofenón (chalkón)

Karbonylové zlúčeniny dávajú veľké množstvo reakcií na funkčnej skupine i na uhľovodíkovom zvyšku molekuly. V oboch prípadoch sú tieto reakcie podmienené polaritou karbonylovej skupiny:



Pre reakcie na karbonylovej skupine sú typické adičné nukleofilné reakcie. Uhlík funkčnej skupiny aldehydov a ketónov reaguje s nukleofilnými činidlami tým ľahšie, čím je menšia hustota elektrónov na tomto uhlíku.

Vlastnú Ad_N reakciu možno rozdeliť do dvoch stupňov. Prvý najpomalší a teda rýchlosť určujúci stupeň spočíva v adícií nukleofilnej častice na uhlík karbonylovej skupiny. Medziprodukt so záporným nábojom na kyslíku reaguje v druhom stupni s elektrofilnou časticou - najčastejšie protónom.



☝ *Pozn.:* Takto vzniknutý adičný medziprodukt môže byť viac alebo menej stabilný, môže sa rozpadnúť na východiskové látky, môže sa podieľať na následnej eliminačnej reakcii (odštiepenie vody), ale aj substitúcii.

7.1.3 Napíšte elektrónové vzorce formaldehydu, benzaldehydu, acetónu a benzofenónu. Zoraďte ich podľa stúpajúcej reaktivity voči nukleofilným činidlám.

☝ *Pozn.:* Okrem Ad_N reakcií poskytujú karbonylové zlúčeniny aj *substitučné elektrofilné reakcie, oxidačné a redukčné reakcie*.

7.1.4 Napíšte reakciu adície vody na aldehyd, pomenujte produkt.

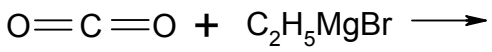
7.1.5 Adíciou HCN na acetón vzniká acetónkyánhydrín, ktorého hydrolýzou a následnou dehydratáciou vzniká kyselina metakrylová, ktorá je monomérom pre výrobu organického skla PMMA (polymetylmetakrylátu). Napíšte vzorce monoméru a polyméru.

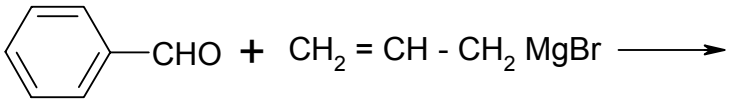
7.1.6 Vysvetlite prečo je možné urýchliť reakcie na karbonylovej skupine nielen kyslou, ale aj zásaditou katalýzou?

☝ *Pozn.:* Účinkom acetanhydridu na aldehydy a ketóny v kyslom prostredí vznikajú diacetáty, ktoré sa využívajú v organickej syntéze na ochranu karbonylovej skupiny.

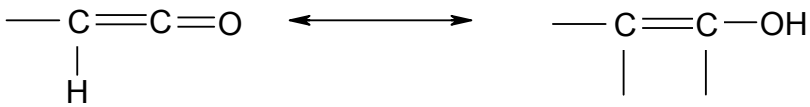
7.1.7 Napíšte reakciu benzaldehydu s acetanhydridom kyslo katalyzovanú a pomenujte produkt.

7.1.8 Napíšte reakcie s Grignardovými činidlami:





Karbonylové zlúčeniny, ktoré majú v α - polohe na uhlíku viazaný vodík môžu existovať v rovnováhe dvoch tautomérnych foriem:

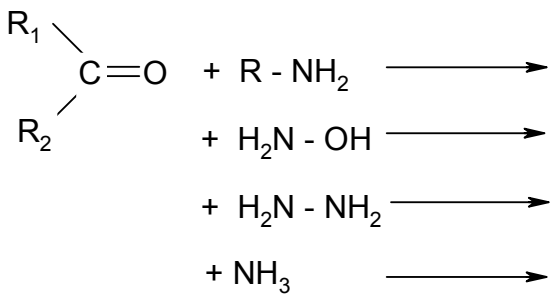


Takéto zlúčeniny dávajú v reakciách so zásadami stabilné anióny - *enoláty.* Vzájomnou reakciou medzi aldehydmi a ketónmi, z ktorých aspoň jeden musí mať na α - uhlíku najmenej jeden vodík, sa získajú β - hydroxyaldehydy alebo β - hydroxyketóny. Ide o reakciu nazvanú *aldolová kondenzácia.*

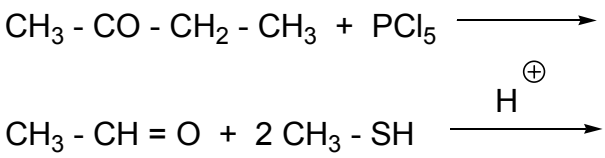
7.1.9 Napíšte mechanizmus skríženej aldolovej kondenzácie medzi aromatickým aldehydom a ketónom s α - vodíkmi v roztoku lúhu.

7.1.10 Napíšte mechanizmus jednej z menných reakcií aldehydov, pri ktorých prebieha adícia a následný intra a intermolekulový prešmyk.

7.1.11 Riešte nasledujúce reakcie a pomenujte ich produkty:

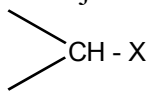


7.1.12 Riešte reakcie a pomenujte vznikajúce produkty:



7.1.13 Aký hlavný produkt budeme očakávať pri reakcii acetónu a propanálu vo vodno-alkalickom prostredí?

7.1.14 Napíšte mechanizmus krotónovej kondenzácie:

Najvšeobecnejšou reakciou premeny väzby C = O na C = C je *Wittigova reakcia*. Na jej uskutočnenie sú vhodné zlúčeniny, ktoré majú skupiny 

(X - halogén).

Z takejto zlúčeniny sa pôsobením trifenylfosfánu pripraví trifenylalkylfosfónium halogenid a z neho fenyllítiom trifenylalkylidénfosfóniumylid, s ktorým reaguje karbonylová skupina. Činidlom je teda *ylid*. Reakcia prebieha v miernych podmienkach v éteri, DMFA a pod..

7.1.15 Ukážte ako možno Wittigovou reakciou pripraviť z cyklopentanónu a etylchloridu etylidéncyklopentán.

7.1.16 Vysvetlite prečo reakciou metanálu s etanálom vznikne pentaerytritol?

7.1.17 Napíšte rovnice reakcií:

a) redukcia butanálu

b) redukcia cyklopentanónu

c) oxidácia propiónaldehydu

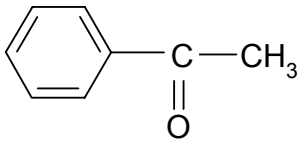
7.1.18 Vyznačte efekty na karbonylovej funkčnej skupine.

7.1.19 Z nasledujúcich zlúčenín vyberte aldehydy alebo ketóny a pomenujte ich:

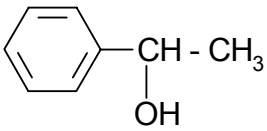
a) $H_2C{=}O$ b) $H_3C{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$ c) $H{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}O$ d) $H_3C{-}COCl$

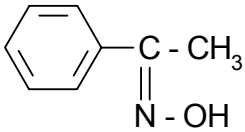
7.1.20 Tvorí etanál vodíkové väzby? Čo z toho vyplýva pre jeho teplotu varu (napr. v porovnaní s etanolom)?

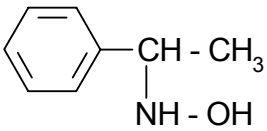
7.1.21 Reakciou

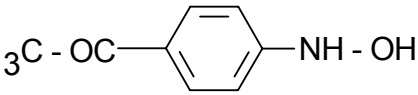


s $H_2N{-}OH$ vznikne:

a)


c)


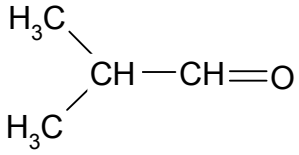
b)


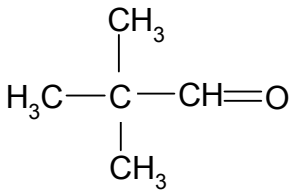
d)


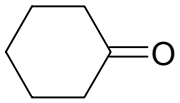
7.1.22 Doplňte reakciu a nazvite produkt:

$CH_2 = O$ + močovina $\longrightarrow$

7.1.23 Ktoré z týchto zlúčenín poskytujú aldolovú kondenzáciu:

a) 

b) 

c) 

d) $H_2C{=}O$

7.1.24 Napíšte aspoň dve reakcie prípravy butan-2-olu z karbonylovej zlúčeniny.

7.1.25 Napíšte rovnice reakcií:

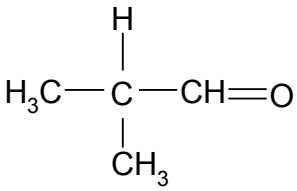
$$\text{propanál} + LiAlH_4 \xrightarrow{H_2O}$$

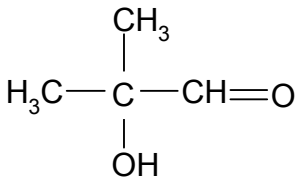
$$\text{bután-2-ón} + LiAlH_4 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\text{acetón} + HCN \longrightarrow$$

$$\text{propanál} + CH_3MgX \xrightarrow{H_2O}$$

7.1.26 Ktoré z uvedených aldehydov podliehajú Canizzarovej reakcii:

a) 

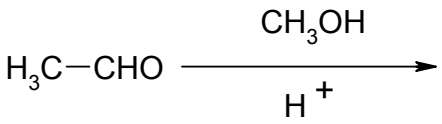
b) 

c) $H_2C{=}O$

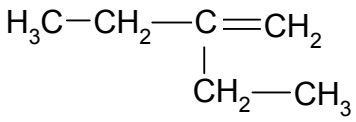
d) $H_3C{-}CH_2{-}CHO$

7.1.27 Navrhnite schému premeny propán-1-olu na 2-metylpent-2-én-1-ál.

7.1.28 Doplňte reakciu:



7.1.29 Z vhodných alkylhalogenidov a karbonylových zlúčenín za prítomnosti trifenylfosfánu pripravte



7.1.30 Pomenujte nasledujúce zlúčeniny:

$CH_2 = C = O$ $CH_2 = CH - CH = O$ $C_6H_5 - CH = CH - CH = O$

7.1.31 Napíšte reakciu formaldehydu s 2-metylpropénom za katalýzy H^+, ktorá je základom priemyselnej výroby izoprénu.

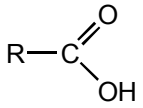
7.1.32 Adíciou etínu na metanál vzniká butín-1,4-diol, z ktorého hydrogenáciou vzniká bután-1,4-diol. Tento je surovinou pre polyesterové makromolekuly a polyuretány. Napíšte reakčné rovnice.

7.1.33 Napíšte mechanizmus benzoínovej kondenzácie benzaldehydu s alkoholickým roztokom kyanidu.

7.1.34 Akroleín je α, β - nenasýtený aldehyd. Napíšte jeho reakciu s HCl.

8 Karboxylové kyseliny

Patria k najstarším známym organickým zlúčeninám. Obsahujú charakteristickú skupinu - COOH, ktorá má štruktúru:

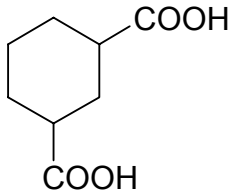


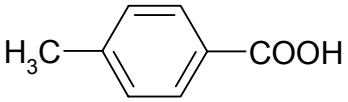
Jednoduché alifatické mono a dikarboxylové kyseliny majú názvy tvorené zo slova kyselina a z názvu uhľovodíka s rovnakým počtom atómov uhlíka s príponou - *ová*, prípadne - *diová.* Názvy zložitejších acyklických a všetkých cyklických kyselín sa tvoria slovami *karboxylová kyselina* pripojením k názvu uhľovodíka bez karboxylových skupín.

Úlohy

8.1.1 Pomenujte:

a) $CH_2 = CH - CH(COOH) - CH_2 - CH_3$

b) 

c) 

d) HOOC - COOH

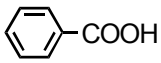
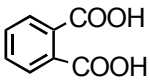
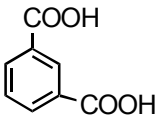
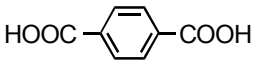
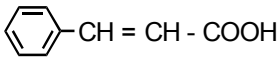
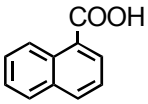
8.1.2 Napíšte vzorce

a) kyselina fluóroctová b) kys. 2,4,6 - trinitrobenzoová

c) kys. 4-metyl - 2-etylcyklopentánkarboxylová

☝ *Pozn.:* Značná časť kyselín má povolené triviálne názvy. Karboxylové kyseliny sú slabšie ako minerálne kyseliny, preto sa v styku s nimi správajú ako Brönstedtove zásady. Kvantitatívnou mierou kyslosti je pK_a hodnota. Závisí okrem iného aj od indukčného a mezomérneho efektu.

Tab. 6 Názvy niektorých karboxylových kyselín a ich acylov.

Kyselina			
Vzorec	**Názov systémový**	**Názov triviálny**	**Názov acylu**
HCOOH	metánová	mravčia	formyl
CH_3COOH	etánová	octová	acetyl
CH_3CH_2COOH	propánová	propiónová	propionyl
$CH_3(CH_2)_2COOH$	butánová	maslová	butyryl
$CH_3 - CH(CH_3) - COOH$	2-metylpropánová	izomaslová	izobutyryl
$CH_3(CH_2)_3COOH$	pentánová	valérová	valeroyl
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	dodekánová	laurová	lauroyl
$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	tetradekánová	myristová	myristoyl
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	hexadekánová	palmitová	palmitoyl
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	oktadekánová	steárová	stearoyl
HOOC - COOH	etándiová	oxálová (šťavelová)	oxalyl
$HOOCCR_2COOH$	propándiová	malónová	malonyl
$HOOC\ (CH_2)_2\ COOH$	butándiová	jantárová	sukcinyl
$HOOC\ (CH_2)_3\ COOH$	pentándiová	glutárová	glutaryl
$HOOC\ (CH_2)_4\ COOH$	hexándiová	adipová	adipoyl
$HOOC\ (CH_2)_5\ COOH$	heptándiová	pimelová	pimeloyl
$CH_2 = CHCOOH$	propénová	akrylová	akryloyl
$CH_3 - CH = CH - COOH$	But-2-énová	krotónová	krotoyl
HOOCCH = CHCOOH	cis-buténdiová, trans-buténdiová	maleinová fumarová	malenoyl fumaroyl
	benzénkarboxylová	benzoová	benzoyl
	1,2 - benzéndikarboxylová	izoftalová	izoftaloyl
	1,3 - benzéndikarboxylová	izoftalová	izoftaloyl
	1,4 - benzéndikarboxylová	tereftalová	tereftaloyl
	3 - fenylpropénová	škoricová (trans)	cinamoyl
	1 - naftalénkarboxylová	naftoová	1 - naftoyl

8.1.3 Ktorá z uvedených karboxylových kyselín je najsilnejšia a prečo?

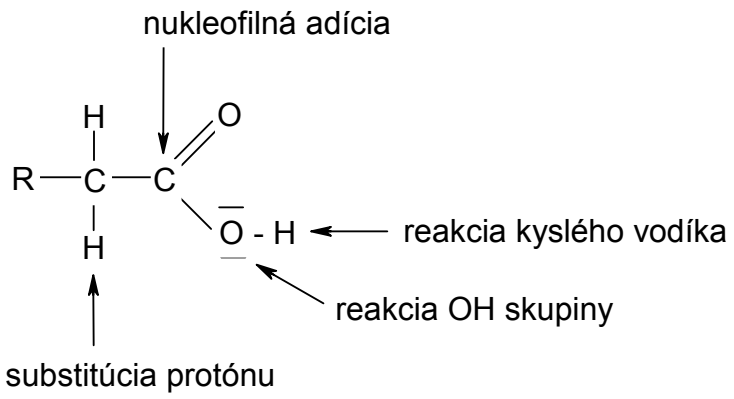
a) H - COOH b) CH_3 - COOH

c) Cl - CH_2 - COOH d) F - CH_2 – COOH

8.1.4 Vysvetlite prečo kyselina 4-metylbenzénkarboxylová je menej kyslá ako 4-nitrobenzénkarboxylová.

8.1.5 Vytvárajú karboxylové kyseliny vodíkové väzby? Napíšte dimér kyseliny octovej.

Reaktivitu karboxylových kyselín možno znázorniť nasledovne:



Karboxylová kyselina so zásadami dáva *protolytické* reakcie. Touto cestou sa pripravujú *karboxyláty*.

8.1.6 Pripravte benzylacetát z benzylchloridu a kyseliny octovej.

☝ *Pozn.:* Na karbonylovom uhlíku karboxylovej skupiny môžu prebiehať reakcie s činidlami s nízkou bázicitou a len kyslo katalyzované. Takéto reakcie prebiehajú *adično-eliminačným* mechanizmom. Patria sem napr. *esterifikácia, Schmidtova reakcia* a pod..

8.1.7 Ktorá z uvedených reakcií je vhodná k príprave etylesteru kyseliny octovej?

a) $CH_3 - COOH + CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{H^+}$

b) $CH_3 - COOH + CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3 \longrightarrow$

c) $H_3C-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3 - OH \longrightarrow$

d) $H_3C-C(=O)Cl + CH_3 - CH_2 - OH \longrightarrow$

8.1.8 Napíšte mechanizmus kyslej katalýzy pri esterifikačnej reakcii.

8.1.9 Akým spôsobom je možné posunúť rovnovážnu reakciu na stranu vzniku esteru?

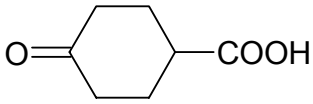
8.1.10 Napíšte mechanizmus esterifikácie terc.butylalkoholu s kyselinou propánovou.

Karboxylové kyseliny sú stále voči redukčným činidlám, možno ich redukovať len veľmi silnými činidlami, ktoré sú schopné nukleofilného ataku na karbonylovú skupinu. *Parafinické karboxylové kyseliny* sa miernymi oxidačnými činidlami neoxidujú, energetickou oxidáciou dochádza buď k vzniku *dikarboxylových kyselín* alebo sa deštrukciou skracuje reťazec za vzniku CO_2. *Aromatické karboxylové kyseliny* sú voči oxidácii stále.

8.1.11 Napíšte rovnicu reakcie manganistanu draselného a kyseliny šťaveľovej v roztoku, ktorý sa okyselil kyselinou sírovou (používa sa v manganometrii pri štandardizácii odmerného roztoku $KMnO_4$).

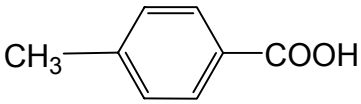
8.1.12 Doplňte:

a) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH \xrightarrow[EtOH,\ H_2O]{LiAlH_4}$

b) 

$\xrightarrow[H_2O]{NaBH_4}$

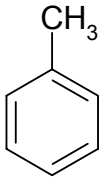
8.1.13 Doplňte:



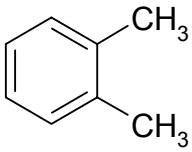
$\xrightarrow[ox.]{[\,O\,]}$

8.1.14 Kyselina hroznová sa vyrába zohrievaním kyseliny maleínovej na 100°C vo vodnom roztoku s H_2O_2. Napíšte reakciu.

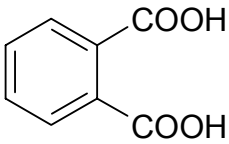
8.1.15 Napíšte produkty reakcií:



$+\ 3/2\ O_2 \longrightarrow$ **A** $\xrightarrow[-\ H_2O]{O_2}$ **B**



$+\ 3\ O_2 \longrightarrow$



$\xrightarrow[-\ H_2O]{\triangle}$

8.1.16 Napíšte štruktúrne vzorce týchto kyselín:

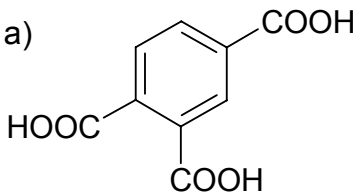
a) kys. 2-karboxypropándiová

b) kys. *trans*- metylbuténdiová

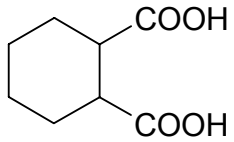
c) kys. 4-hydroxy-3-oxobutánová

8.1.17 Pomenujte:

a)



b)



c) $HOOC - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - COOH$

8.1.18 Napíšte vzorce acylov:

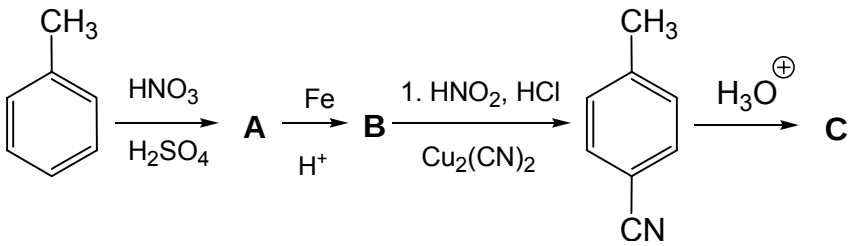
a) formyl b) butyryl c) benzoyl d) oxalyl e) acetyl

8.1.19 Aké je poradie nasledujúcich karboxylových kyselín podľa zväčšujúcej sa kyslosti: kys. propiónová, kys. benzoová, kys. 2,4 – dinitrobenzoová, kys. o-chlórbenzoová?

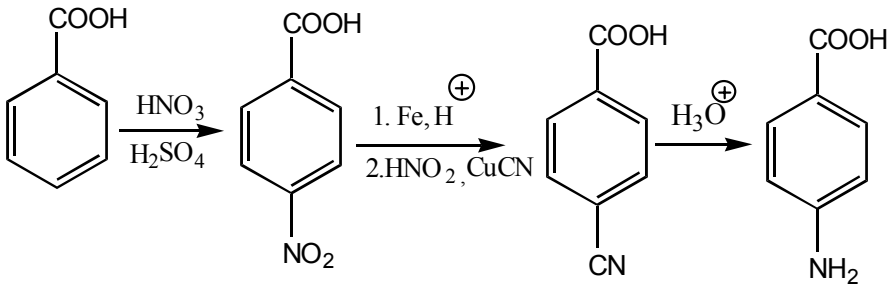
8.1.20 Priraďte ku kyseline m-metoxybenzoovej a p- metoxybenzoovej správnu hodnotu disociačnej konštanty K a odôvodnite to:

$K_1 = 8{,}2.10^{-5}$ $K_2 = 3{,}3.10^{-5}$

8.1.21 Doplňte reakčnú schému:



8.1.22 Nájdite chybu:



8.1.23 Doplňte činidlá a produkty:

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - Cl \xrightarrow{\mathbf{A}} CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CN \xrightarrow{\mathbf{B}}$$

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - COOH \xrightarrow{\text{oxidácia}} \mathbf{C} + \mathbf{D}$$

9 Dusíkové zlúčeniny

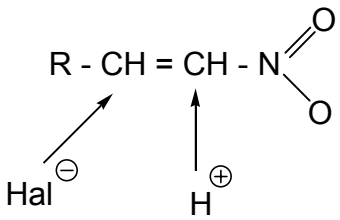
Medzi dusíkové organické zlúčeniny sa zaraďujú zlúčeniny, v ktorých je dusíkový atóm viazaný na uhlíkový atóm.

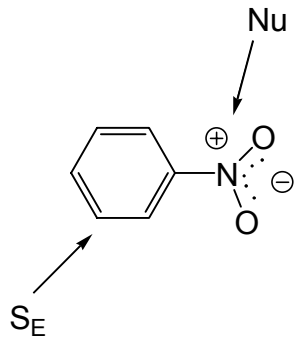
Patria sem:

- nitrozlúčeniny	$R\text{-}NO_2$
- nitrózozlúčeniny	R-NO
- hydroxylamíny	R-NH-OH
- azoxyzlúčeniny	$R\text{-}N{=}\overset{\oplus}{N}\text{-}R$ $\lvert\underline{O}\rvert_{\ominus}$
- azozlúčeniny	R-N=N-R
- hydrazozlúčeniny	R-NH-NH-R
- amíny	$R\text{-}NH_2$, R_2NH, R_3N
- diazoalkány	$R\text{-}CHN_2$
- diazóniové soli	$Ar\text{-}N_2^+X^-$
- nitrily	R-CN
- izonitrily	R-NC
- oxímy	R-CH=N-OH

9.1 Nitrozlúčeniny

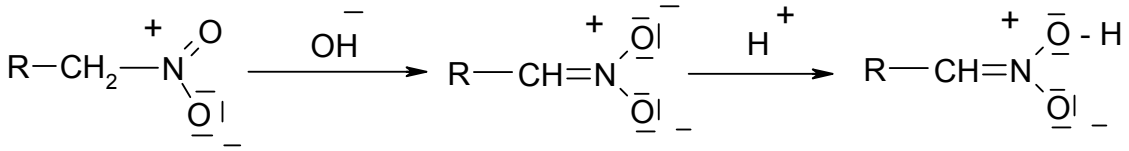
- názvy nitrozlúčenín sa tvoria z predpony *nitro-* a názvu uhľovodíka. Nitroskupina je veľmi polárna, vyznačuje sa silným elektrónovoakceptórnym účinkom. Táto vlastnosť nitroskupiny ovplyvňuje vlastnosti uhľovodíkovej skupiny:





Nitrozlúčeniny poskytujú reakcie *nitroskupiny* alebo *uhľovodíkovej* skupiny. Z reakcií nitroskupín sú najvýznamnejšie redukcie aromatických nitrozlúčenín. V závislosti od charakteru uhľovodíkovej skupiny umožňujú nitrozlúčeniny rôzne reakcie.

☝ *Pozn.:* Nitroalkány sa ľahko rozpúšťajú vo vodných roztokoch alkalických hydroxidov za vzniku solí, ktoré po okyslení poskytujú nitrónové kyseliny:



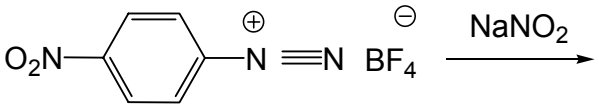
Alifatické nitrozlúčeniny sú väčšinou bezfarebné alebo žltkasté kvapaliny. Aromatické, najmä nitrobenzén majú horkomandľový zápach.

Úlohy

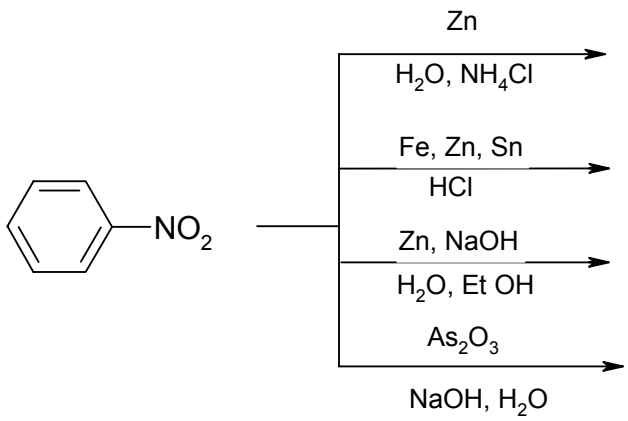
9.1.1 Čo vznikne reakciou a) propánu s kyselinou dusičnou pri 425°C a b) reakciou benzénu pôsobením nitračnej zmesi.

9.1.2 Doplňte reakcie:

a) R - Br + $NaNO_2$ ⟶

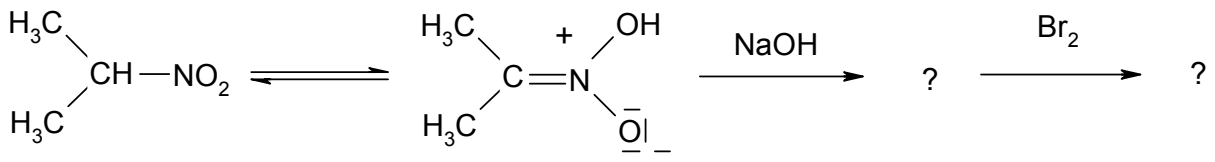
b) 

9.1.3 Doplňte reakcie:



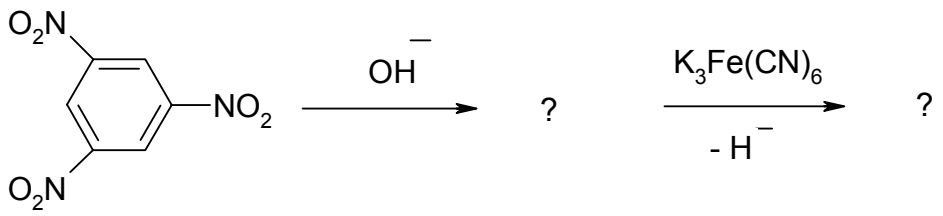
9.1.4 Čo vzniká reakciou nitrobenzénu s CO za katalýzy Ru.

9.1.5 Doplňte reakčnú schému a pomenujte zlúčeniny:



9.1.6 Čo vzniká chloráciou nitrometánu v alkalickom prostredí?

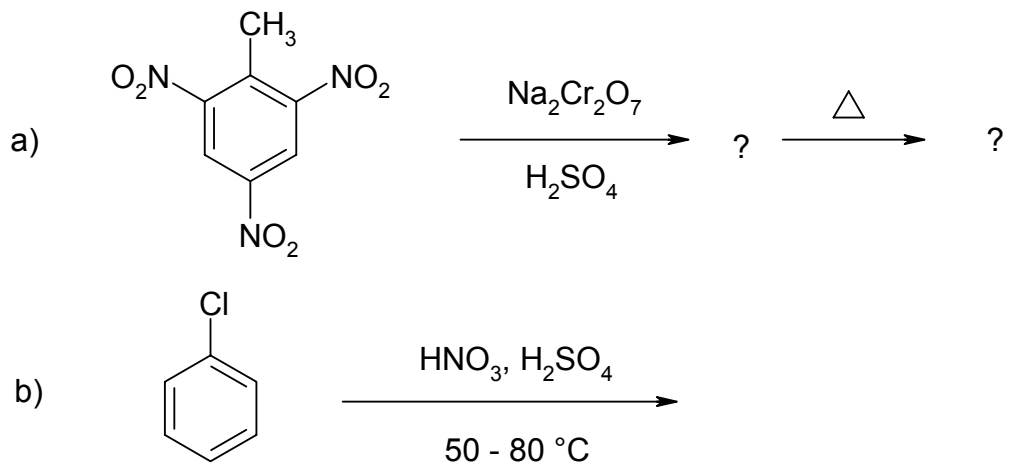
9.1.7 Doplňte reakciu a nazvite produkt:



9.1.8 Napíšte vzorce týchto zlúčenín:

a) nitrometán b) nitrobenzén c) 2,4,6-trinitrotoluén d) 2,4-dinitrochlórbenzén

9.1.9 Doplňte reakčnú schému a nazvite produkty:



9.1.10 Čo vzniká chloráciou nitrobenzénu.

9.2 Nitrózozlúčeniny

Obsahujú nitrózo skupinu -*N=O* naviazanú priamo na uhľovodíkový zvyšok. Názvy týchto zlúčenín tvoríme z predpony *nitrózo-* a názvu uhľovodíka alebo jeho derivátu. Nitrózozlúčeniny sú nestále, ľahko dimerizujú až polymerizujú.
Reakcie nitrózozlúčenín prebiehajú na nitrózoskupine, ale aj na uhľovodíkovej skupine. Najznámejšie reakcie sú redukcie a kondenzácie.

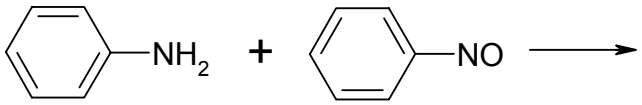
Úlohy

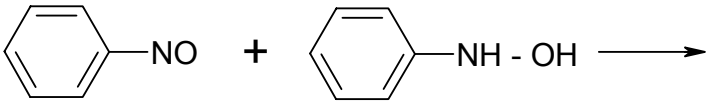
9.2.1 Pripravte p-nitrózofenol.

9.2.2 Čo vznikne reakciou terc.butylmagnéziumbromidu s nitrozylchloridom.

9.2.3 Doplňte reakciu a nazvite produkt:

a) $CH_3 - N = O \xrightarrow{H_2 / Pd}$

b) 

c) 

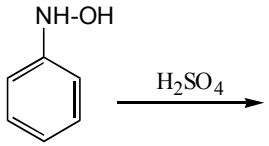
9.3 Hydroxylamíny

V porovnaní s nitrozlúčeninami sú menej významné. Pôsobením minerálnych kyselín sa prešmykujú na aminofenoly. Pre hydroxylamíny sú typické *kondenzačné* reakcie a ľahko sa tiež oxidujú.

Úlohy

9.3.1 Pripravte metylhydroxylamín a fenylhydroxylamín z nitroderivátov.

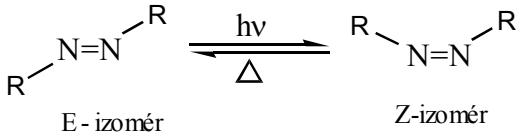
9.3.2 Doplňte reakčnú schému a nazvite produkt:



9.3.3 Dôležitou reakciou je reakcia fenylhydroxylamínu s kyselinou dusitou, napíšte jej priebeh a nazvite produkt.

9.4 Azozlúčeniny (diazény)

Sú zlúčeniny so vzorcom *R-N=N-R*, vyskytujúce sa v dvoch geometrických izoméroch:



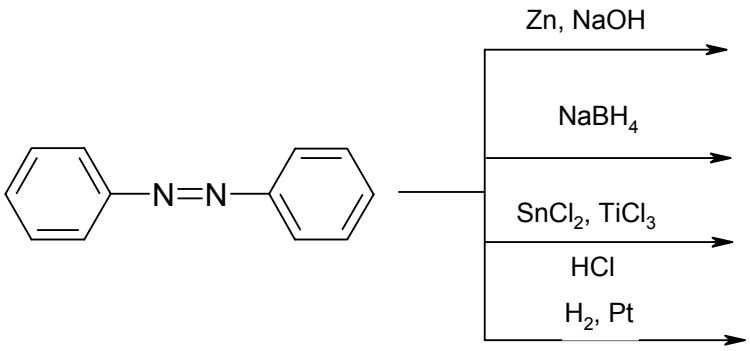
Väzba *N=N* je stálejšia proti oxidačným činidlám v porovnaní s väzbou C=C, ľahšie sa však redukuje. Alifatické azozlúčeniny sa pri zvýšených teplotách ľahko rozkladajú, naproti tomu aromatické azozlúčeniny sú stabilné.

Redukciou alifatických azozlúčenín vznikajú hydrazozlúčeniny, redukciou aromatických zlúčenín vznikajú rôzne produkty v závislosti od reakčných podmienok. Pre azozlúčeniny sú typické aj oxidačné reakcie .

Úlohy

9.4.1 Napíšte aspoň štyri reakcie prípravy azozlúčenín a nazvite jednotlivé produkty.

9.4.2 Doplňte reakčnú schému a nazvite produkty:



9.4.3 Čo vzniká oxidáciou azobenzénu s peroxokyselinou?

9.5 Hydrazozlúčeniny (diazány)

Z organických derivátov hydrazínu sú dôležité hlavne aromatické zlúčeniny. Názvy derivátov hydrazínu sa tvoria z názvu skupiny a hydrazínu, alebo ak je v zlúčenine iná nadradená skupina, vtedy sa použije predpona *hydrazino-* a názov zlúčeniny.
Názvy symetricky disubstituovaných derivátov R-NH-NH-R s totožnými skupinami R sa môžu vytvoriť aj z predpony *hydrazo-* z názvu uhľovodíka, z ktorého vznikla skupina R. Arylhydrazíny a aromatické hydrazolátky sú silné jednosýtne zásady. Medzi najdôležitejšie reakcie patria redukcie a oxidácie, pričom prebiehajú podobne ako redukcie a oxidácie obyčajného hydrazínu.

Úlohy

9.5.1 Napíšte vzorce a názvy jednotlivých zlúčenín:

a) 1-etyl-2-fenylhydrazín b) 4-hydrazinofenol c) fenylhydrazín

d) CH_3-NH-NH-CH_3 e) hydrazobenzén f) CH_3-CO-NH-NH-CH_3

9.5.2 Napíšte tri reakcie prípravy hydrazozlúčenín.

9.5.3 Čo vzniká reakciou fenylhydrazínu s cyklohexanónom a čo s benzaldehydom.

9.5.4 Aromatické hydrazozlúčeniny podliehajú v kyslom prostredí benzidínovému prešmyku. Napíšte, čo vzniká z hydrazobenzénu účinkom minerálnej kyseliny (HCl).

9.5.5 Čo vzniká redukciou arylhydrazínov alebo diarylhydrazínov.

9.6 Amíny

Amíny sú deriváty amoniaku. Podľa počtu nahradených vodíkových atómov v amoniaku sa rozdeľujú na primárne $R\text{-}NH_2$, sekundárne $R_2\text{-}NH$ a terciárne R_3N amíny. Vlastnosti amínov závisia od charakteru skupín naviazaných na dusíkovom atóme. Primárne a sekundárne amíny tvoria intermolekulové vodíkové väzby, ktoré sú príčinou ich vyšších teplôt varu, resp. teplôt topenia. Zásaditosť amínov v plynnej fáze sa zvyšuje v poradí:

$$NH_3 < R\text{-}NH_2 < R_2NH < R_3N$$

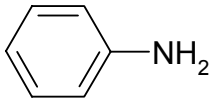
Aminoskupina sa vyznačuje -I efektom v dôsledku polarizácie väzby C-N, avšak alkylové skupiny nadviazané na dusíkovom atóme svojím +I efektom znižujú -I efekt aminoskupiny. Voľný elektrónový pár na atóme dusíka spôsobuje +M efekt aminoskupiny.

☝ *Pozn.:* Medzi najznámejšie reakcie amínov patria elektrofilné substitučné reakcie, radikálové substitučné reakcie, prešmyky aromatických amínov, reakcie na dusíkovom atóme.

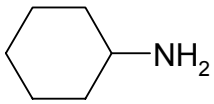
Úlohy

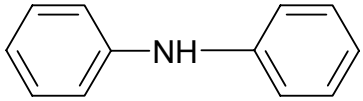
9.6.1 Napíšte päť reakcií prípravy amínov.

9.6.2 Nazvite nasledujúce zlúčeniny:

a) 

b) $H_2N\ (CH_2)_6\ NH_2$

c) 

d) 

9.6.3 Napíšte vzorce nasledujúcich zlúčenín:

a) 2-naftylamín b) o-toluidín c) dimetylamín d) o-chlóranilín

9.6.4 Amíny reagujú s minerálnymi kyselinami za vzniku amóniových solí. Napíšte, čo vzniká reakciou metylamínu s kyselinou chlorovodíkovou.

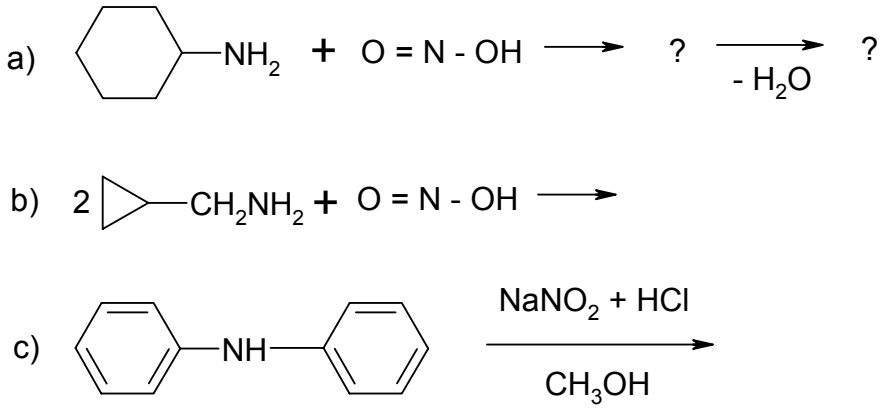
9.6.5 Medzi dôležité reakcie amínov patria reakcie s HNO_2. Napíšte, čo vzniká reakciou etylamínu a propylamínu s HNO_2 v silne kyslom prostredí.

9.6.6 S acylačnými činidlami *(kys. octová, acetylchlorid, acetanhydrid)* reagujú amíny na príslušné soli, ktoré sa zahrievaním menia na N-acylované amíny. Napíšte priebeh reakcie anilínu s acetanhydridom a dimetylamínu s benzoylchloridom a nazvite produkty.

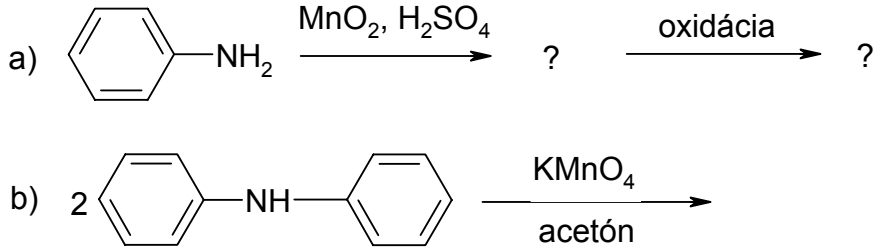
9.6.7 Primárne alkylamíny reagujú s CO_2 za vzniku nestálych alkylkarbámových kyselín, s CO_2 v prítomnosti HCl a $PdCl_2$ vznikajú izokyanáty. Napíšte priebeh týchto reakcií.

9.6.8 Napíšte, čo vzniká reakciou anilínu a 1,2-benzéndiamínu so sírouhlíkom.

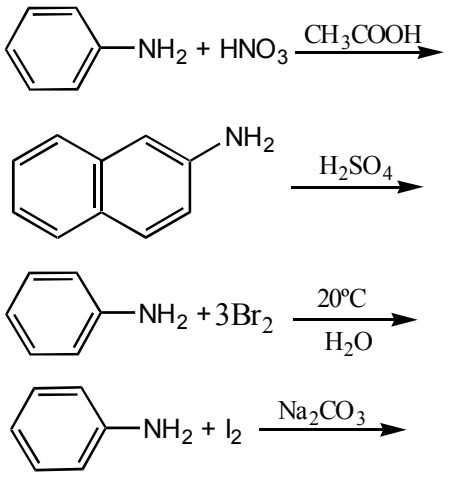
9.6.9 Doplňte nasledujúce reakcie:



9.6.10 Dôležité reakcie amínov sú aj ich oxidácie. Napíšte, čo vzniká oxidáciou nasledujúcich zlúčenín:



9.6.11 Doplňte nasledujúce reakcie a nazvite produkty:

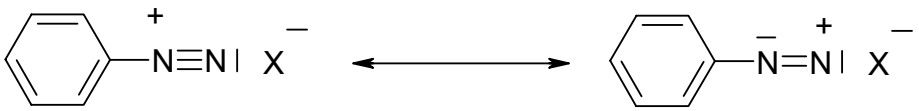


9.6.12 Čo vzniká hydrogenáciou anilínu v prítomnosti Pd?

9.7 Diazóniové soli

Medzi najznámejšie aromatické diazozlúčeniny patria diazóniové soli, ktoré vznikajú z aromatických primárnych amínov účinkom zmesi alkalického dusitanu s minerálnou kyselinou. Táto reakcia sa nazýva *diazotácia.*

Štruktúru diazóniových solí znázorňujeme mezomérnymi vzorcami:

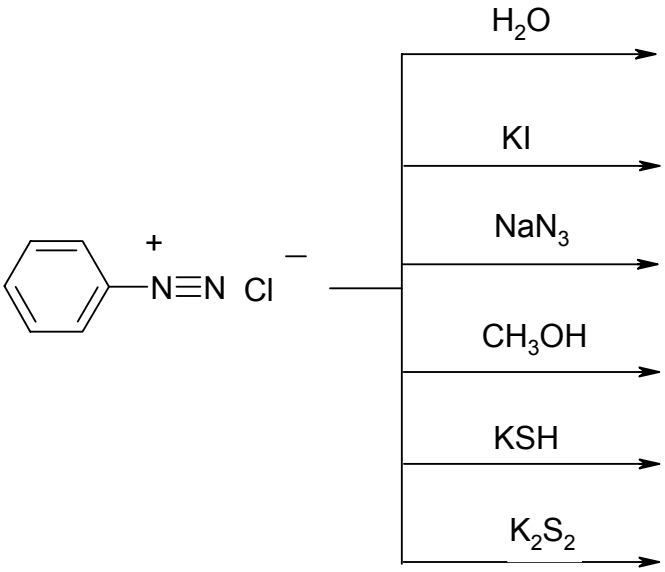


Aromatické diazóniové soli sú stále pri nízkych teplotách, sú veľmi reaktívne a významné v organických syntézach. Medzi hlavné reakcie diazóniových solí patria reakcie spojené s elimináciou dusíka so substitúciou $-N_2^+$, kopulácie spojené so zachovaním diazoskupiny a redukcie.

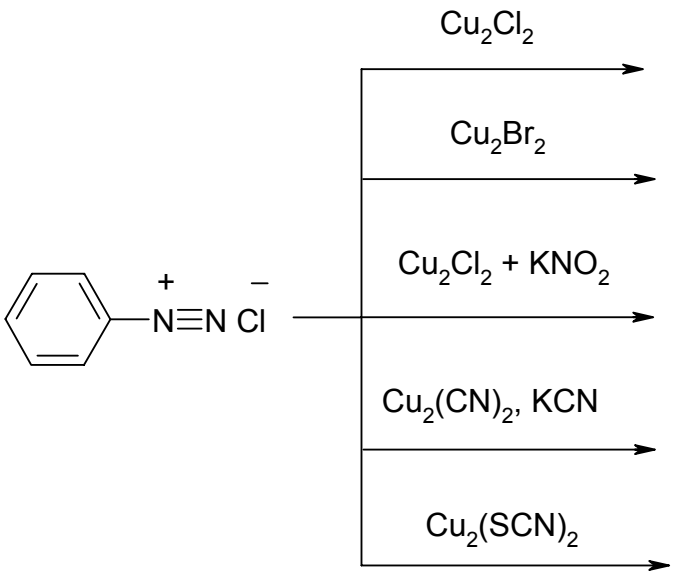
Úlohy

9.7.1 Pripravte benzéndiazónium chlorid z anilínu.

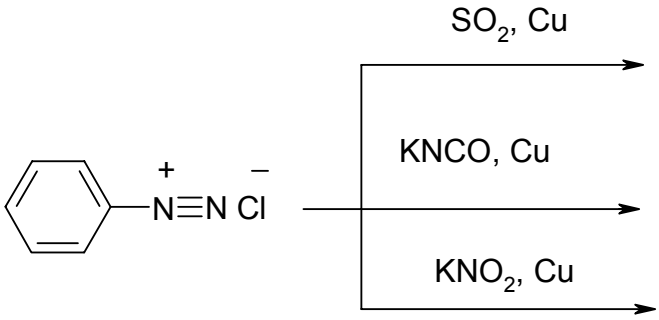
9.7.2 Riešte nasledujúce reakcie:



9.7.3 V prítomnosti meďných solí reagujú diazóniové soli s nukleofilnými činidlami a dávajú tzv. *Sandmayerove reakcie.* Doplňte nasledujúce reakcie:



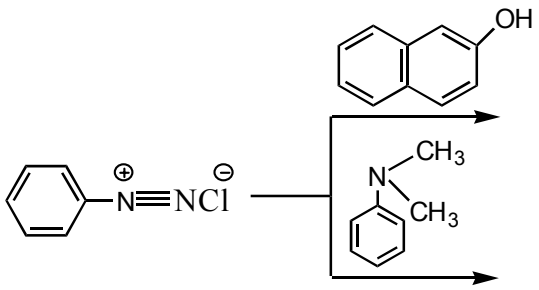
9.7.4 V niektorých prípadoch možno na katalyzovanie reakcií diazóniových solí použiť práškovú meď. Napíšte produkty *Gatermanových reakcií:*



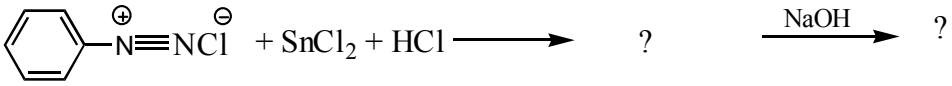
9.7.5 Napíšte, čo vzniká reakciou benzéndiazónium chloridu s benzénom (Merweinova - Müllerova reakcia) v prítomnosti práškovej medi.

☝ *Pozn.:* Diazóniové soli ľahko reagujú s aromatickými amínmi alebo fenolmi za vzniku azozlúčenín. Tieto reakcie sa nazývajú *kopulačné* a patria medzi elektrofilné substitučné reakcie.

9.7.6 Napíšte, aké produkty vznikajú nasledujúcimi reakciami:

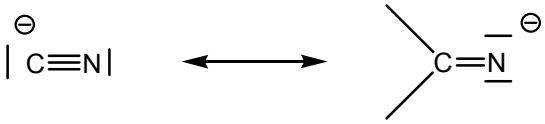


9.7.7 Doplňte nasledujúcu reakciu:



9.8 Nitrily

Sú veľmi dôležité deriváty karboxylových kyselín. Najjednoduchším nitrilom je kyanovodík.

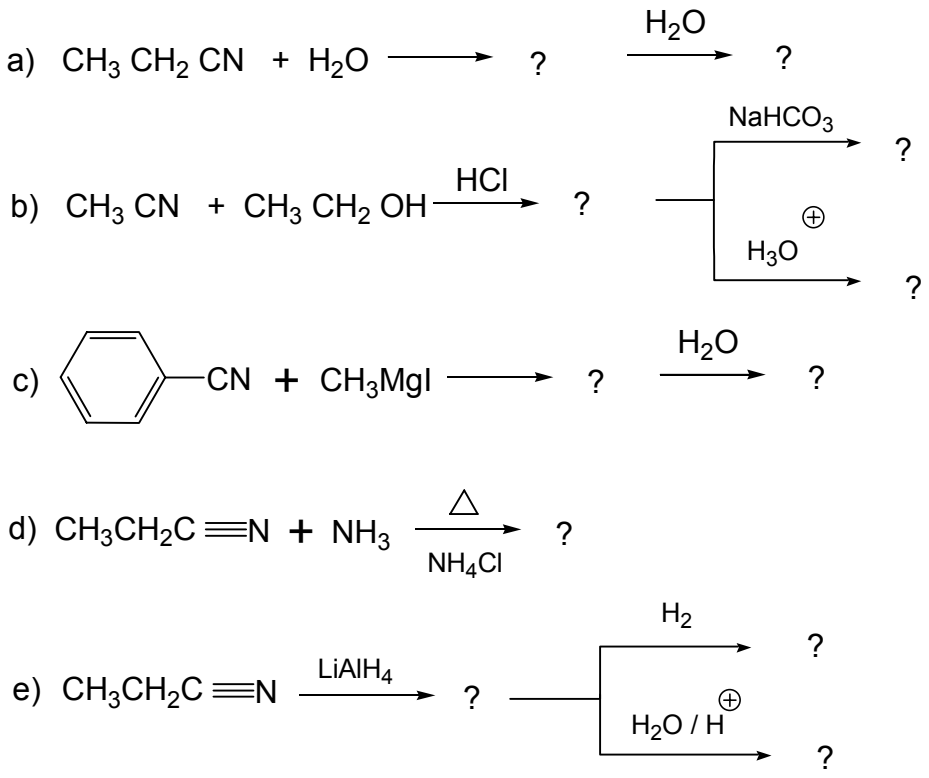


Jednou z najdôležitejších reakcií nitrilov je *hydrolýza*, ktorá v závislosti od podmienok (kyslé, alebo zásadité prostredie) vedie k vzniku amidov kyselín alebo až ku kyselinám. Medzi reakcie nitrilov s nukleofilnými činidlami patria *redukcie* a Grignardové reakcie.

Úlohy

9.8.1 Pripravte akrylonitril reakciou acetylénu s HCN, uveďte aj iný spôsob prípravy.

9.8.2 Riešte nasledujúce reakcie:



9.8.3 Čo vzniká redukciou akrylonitrilu s vodíkom.

10 Organické zlúčeniny síry

Na rozdiel od kyslíka môže síra tvoriť zlúčeniny so štyrmi, alebo aj šiestimi väzbami, z ktorých významné sú oxidačné produkty tiolov, sulfidy a disulfidy. Mnohé organické zlúčeniny možno odvodiť od základných anorganických zlúčenín:

H-S-H	*R-S-H tioly, R-S-R sulfidy, R-SO-R sulfoxidy,* $R_3S^+X^-$ *sulfóniové zlúčeniny,* $R\text{-}SO_2\text{-}R$ *sulfóny,*
H-S-OH	*R-S-OH kyseliny sulfénové, R-S-Hal sulfenylhalogenidy,* $R\text{-}S\text{-}NH_2$ *sulfenylamíny,*
H-SO-OH	*R-SO-OH kyseliny sulfínové, R-SO-Hal sulfinylhalogenidy,* $R\text{-}SO\text{-}NH_2$ *sulfinylamíny,*
HO-SO$_2$-OH	$R\text{-}SO_2\text{-}OH$ *kyseliny sulfónové,* $R\text{-}SO_2Hal$ *sulfonylhalogenidy,* $R\text{-}SO_2\text{-}NH_2$ *sulfónamidy,*

Technicky významné sú tiež ďalšie organické zlúčeniny, alkyl- a arylsulfónany, deriváty kyseliny alkyl-, resp. arylsulfónovej $R\text{-}SO_3H$, sulfáty (sírany) a hydrosulfáty (hydrosírany), estery a parc. estery kyseliny sírovej hlavne s alifatickými hydroxyzlúčeninami, najčastejšie s alkanolmi C_{10} - C_{16}.

Tioly (sulfóny) na rozdiel od kyslíkatých organických analógov alkanolov sú prchavejšie, menej rozpustné vo vode, čo súvisí s neschopnosťou vytvárať pevné vodíkové väzby a taktiež majú nepríjemný zápach.

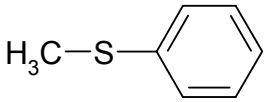
Úlohy

10.1.1 Napíšte štruktúrne vzorce:

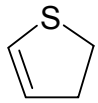
a) etántiol b) kyselina 3- merkaptopropánová c) metyltiopropán d) 2,4,7-tritiooktán
e) tiocyklobután f) dimetylsulfoxid g) butántiol h) tiofenol

10.1.2 Napíšte názvy týchto zlúčenín:

a) $CH_3 - S - CH_2 - CH_3$

b) 

c) $CH_3 - S - CH_2 - CH = CH_2$

d) 

10.1.3 Doplňte nasledujúce reakcie a pomenujte produkty:

$$CH_3 - CH_2 - S - S - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{Zn + HCl}$$

$$CH_3 - CH_2 - S - S - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{Cl_2}$$

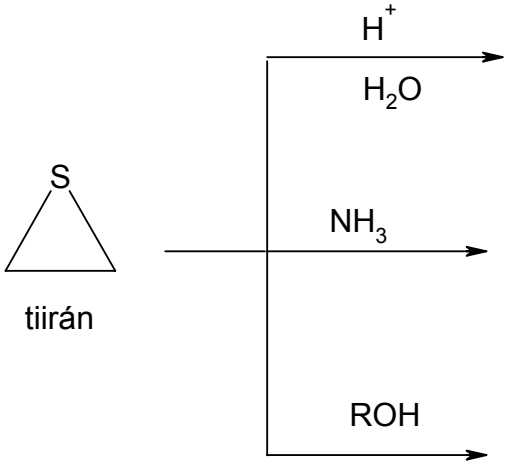
10.1.4 Napíšte reakcie na aké produkty reaguje benzénsulfochlorid:

a) s amoniakom(NH_3)

b) so zinkom a kyselinou chlorovodíkovou

c) s vodou pomalou hydrolýzou

10.1.5 Doplňte reakčné schémy a pomenujte vzniknuté produkty:



10.1.6 Napíšte prečo je potrebné na prípravu benzénsulfochloridu z benzénu 2 ekvivalenty kyseliny chlórsulfónovej.

10.1.7 Napíšte reakčné schémy ako reaguje kyselina p-toluénsulfónová pri zahrievaní a) so zriedenou kyselinou sírovou, b) s óleom ("dymivou kyselinou sírovou").

10.1.8 Popíšte prípravu difenylsulfónu a) z difenylsulfidu, b) z benzénsulfochloridu.

ODPOVEDE

Kapitola 1

1.1.2 6-etyl-3,4,8-trimetyldekán

1.1.3 4-metylhex-3-én-1-ín

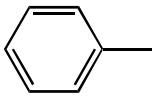
1.1.4

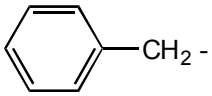
$CH_2 = CH -$ $\qquad$ $- CH_2 - CH = CH_2$

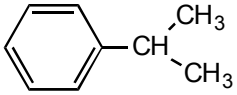
$(CH_3)_3C -$ $\qquad$ $(CH_3)_3C - CH_2 -$

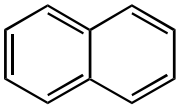
1.1.5 cyklohexén

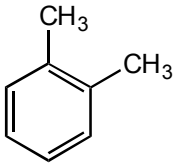
1.1.6

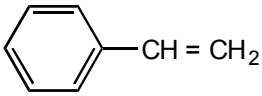










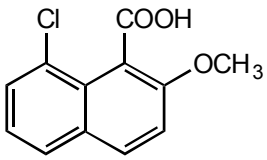


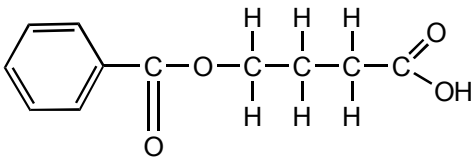
1.1.8

$- Cl$, $- \underline{CO} -$, $- CH_2 CH_3$ $\qquad$ $- NO_2$, $- \underline{CN}$, $-Br$

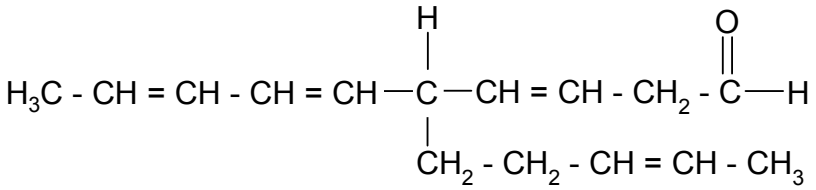
$- \underline{COO}^{\ominus}$, $- NH_2$, $- OH$ $\qquad$ $- \underline{COCl}$, $- CH_3$, $- CHO$

1.1.10

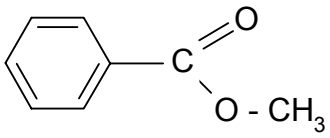


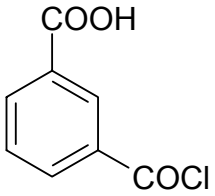


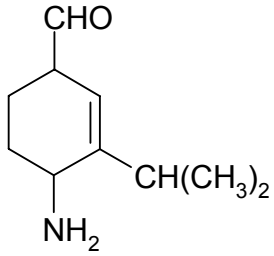
1.1.11



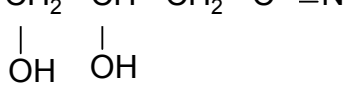
1.1.12

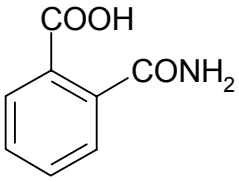


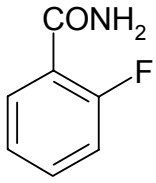




1.1.13







1.1.15 5-metylhexa-4-én-3-ón

1.1.16 kys. 2-fenyl-2-hydroxyetánová (kys. 2-fenyl-2-hydroxyoctová)

1.1.17 b.) najdlhší základný reťazec

1.1.18 izopropylbenzén
(1-metyletyl)benzén
kumén

2,2-dimetylpropán
neopentán

1.1.19 2-metylbuta-1,4-dién (izoprén)
5-nitropenta-3-én-1-ín
5-aminopenta-1-én-3-ín

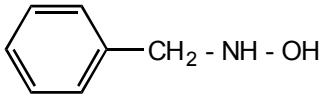
1.1.20 acetylid sodný 1,3-difenylprop-2-ín-1-ón but-1-én-3-ín

1.1.21 cyklohexánkarbaldehyd, 5-metyl-3-oxocyklopentánkarbaldehyd, benzochinón

1.1.22 4-formylnaftalénkarboxylová kyselina, metoxybenzén, difenylmetylamín

1.1.23 2-benzyloxyfenol, 4-brómbenzylamín

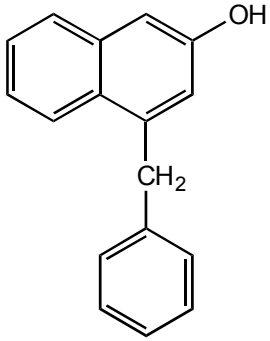
1.1.24



1.1.25

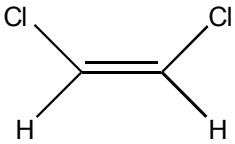
C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5

CH_3 - CO - CO - CH_3

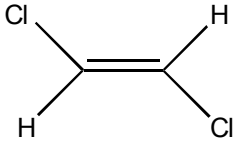


1.1.26

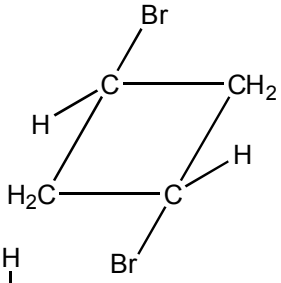
cis



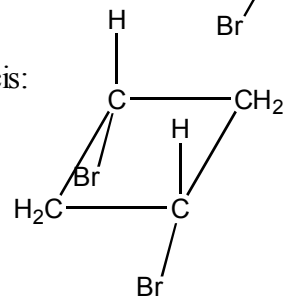
trans



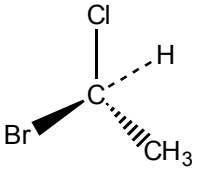
trans:

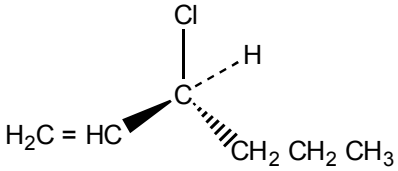


cis:



1.1.27



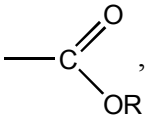
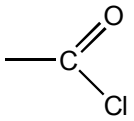
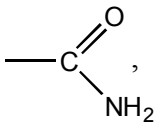


1.1.28 (S) - 3 - chlórhex - 1 - én

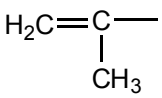
1.1.29 substituenty vyjadrené v názve iba predponou:

- NO_2, - I, - NO

1.1.30

- $COO^{\ominus}$, - SO_3H,  ,  ,  , - SH, - N_3

1.1.31

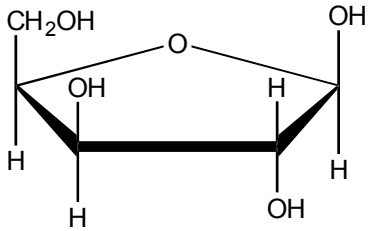


$HC{\equiv}C - CH_2 -$ $HC{\equiv}C -$

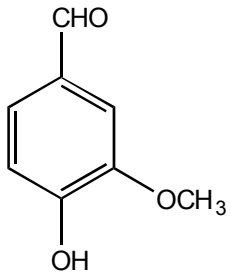
1.1.32 Príponu - ál (karbaldehyd) používame vtedy, keď uhlík karbonylovej skupiny je (nie je) zahrnutý v hlavnom uhlíkovom reťazci.

1.1.33 kyselina butánová

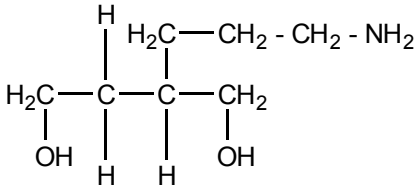
1.1.34



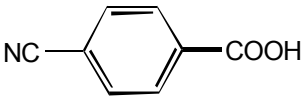
1.1.35



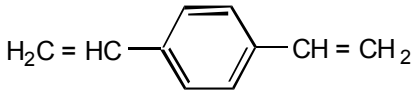
1.1.36

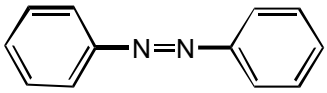


1.1.37

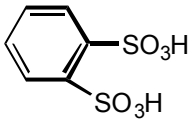
a) 

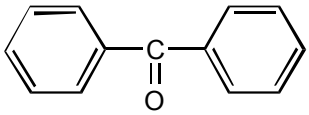
b) $CH_3O - CH_2 - CN$

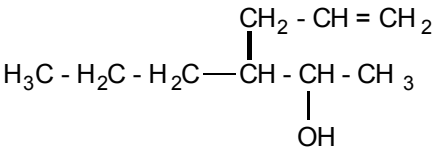
c) 

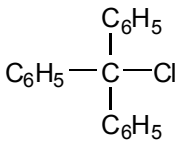
d) 

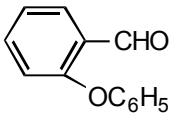
e) $CHCl_2F$

f) 

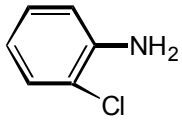
g) 

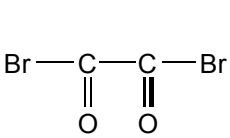
h) 

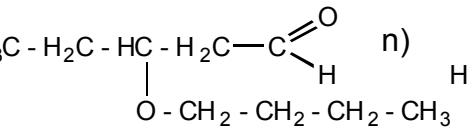
ch) 

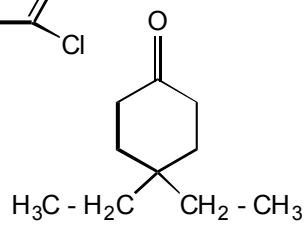
i) 

j) $CH_3 - (CH_2)_5 - CH_2 - SH$

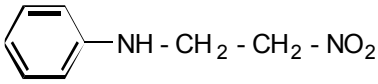
k) 

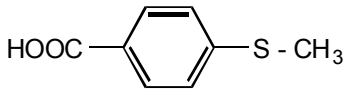
l) 

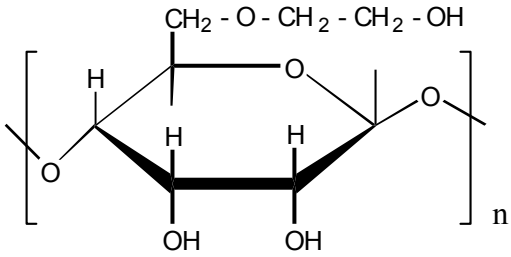
m) 

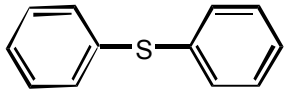
n) 

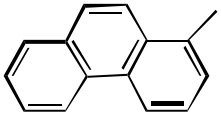
o) $CH_3 - NH - CH_3$

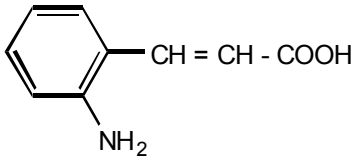
p) 

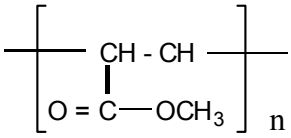
q) 

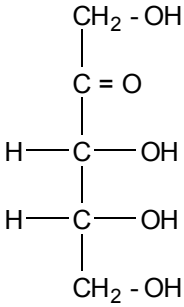
r) 

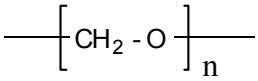
s) 

t) 

u) 

v) 

w) 

x) 

1.1.38 a) 1,2,4 - trimetylbenzén

b) cyklopenta-1,3-dién

c) glukóza

d) p-fenylén (1,4-fenylén)

e) difenylsulfid

f) metyldiazóniumchlorid

g) pent-3-enoylchlorid

h) 2-metylpropén

ch) but-2-enál

i) kys. 3-aminobutánová

j.) fenylmetylbenzén

k) fosgén

l) fenylmetylsulfoxid

m) formaldehyd, kys. mravčia

n) benzil (1,2-difenyletán-1,2-dión)

o) metyletylpentylamín

p) kys. 4- chlórpentánsulfónová

q) but-3-én-2-ón

r) benzylidénanilín

s) 1,4-dioxán

t) piperazín-2,5-dión

u) 3-etinylhepta-1,4,6-trién

v) polystyrén

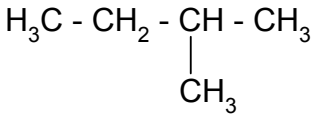
w) polyakrylamid

Kapitola 2

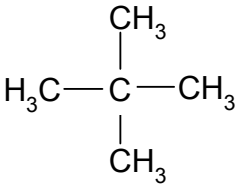
2.1.1

$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

pentán



2-metylbután (izopentán)



dimetylpropán (neopentán)

2.1.2 a) päť: hexán, 2-metylpentán, 3-metylpentán, 2,2-dimetylbután, 2,3-dimetylbután, b) deväť: heptán, 2-metylhexán, 3-metylhexán, 2,2-dimetylpentán, 2,3-dimetylpentán, 2,4-dimetylpentán, 3,3-dimetylpentán, 3-etylpentán, 2,2,3-trimetylbután.

2.1.3

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

$$Cl_2 \longrightarrow 2\,\dot{Cl}$$

$$CH_4 + \dot{Cl} \longrightarrow \dot{CH}_3 + HCl$$

$$\dot{CH}_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + \dot{Cl}$$

$$\dot{CH}_3 + \dot{Cl} \longrightarrow CH_3Cl$$

$$2\dot{CH}_3 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

$$2\dot{Cl} \longrightarrow Cl - Cl$$

2.1.4

$$CH_3 - CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3\text{-}CH_2\text{-}Br + HBr$$

iniciácia: $Br_2 \longrightarrow 2\,\dot{Br}$

propagácia: $CH_3 - CH_3 + \dot{Br} \longrightarrow CH_3 - \dot{C}H_2 + HBr$

$CH_3 - \dot{C}H_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Br + \dot{Br}$

terminácia: $2\ CH_3 - \dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

$2\,\dot{Br} \longrightarrow Br - Br$

$CH_3 - \dot{C}H_2 + \dot{Br} \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Br$

2.1.5

$$CH_3\text{-}CH_3 + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}Cl$$

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl^{\cdot}$$

$$CH_3\text{-}CH_3 + Cl^{\cdot} \xrightarrow{-HCl} CH_3\text{-}CH_2^{\cdot} \xrightarrow{+SO_2} CH_3\text{-}CH_2\text{-}SO_2^{\cdot} \xrightarrow{Cl_2} CH_3\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}Cl + Cl^{\cdot}$$

2.1.6 1-nitropropán, 2-nitropropán, nitrometán a nitroetán pretože kyselina dusičná má tendenciu štiepiť väzby C-C. (prebieha krakovanie vzhľadom na vysoký energetický obsah radikálov $HO^{\cdot}$ A $^{\cdot}NO_2$)

2.1.7 CO_2 a H_2O

2.1.8 R= CH_3CH_2,

$RH \longrightarrow R + H$

$\dot{R} + O_2 \longrightarrow R\text{-}O\text{-}\dot{O}$

$2\ R\text{-}O\text{-}\dot{O} + RH \longrightarrow ROOH + \dot{R}$

(alkylhydroperoxid)

$2\,\dot{R} \longrightarrow R - R$

$2\ R\text{-}O\text{-}\dot{O} \longrightarrow ROOR + O_2$

$\dot{R} + R\text{-}O\text{-}O \longrightarrow ROOR$

(alkylperoxid)

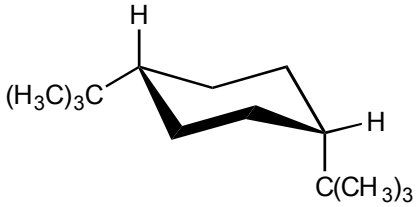
Pozn.: Silne závislé od podmienok (teplota, tlak, katalyzátor), môže prebiehať aj horenie.

2.2.1

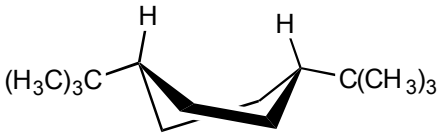
cyklopropán cyklobután cyklopentán cyklohexán

2.2.2 a) propán, b) bután, c) 1,3-dibrómpropán, d) brómcyklobután, e) 1-brómpropán.

2.2.3



ekvatoriálna konformácia



skrížená vanička

Kapitola 3

3.1.1

a) $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

b) $CH_2 = CH - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$

c) $CH_3 - C(CH_3)_2 - CH = CH_2$

d) $CH_3 - CH_2 - C(CH_3) = CH_2$

3.1.2

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ 1-oktén

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ 2-oktén

$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ 3-oktén

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ 4-oktén

3.1.3 a) 2,3-dimetylpent-2-én b) 3-etylhex-2-én

3.1.4

Izoméria uhľovodíkového skeletu	**Vzorec izomérov**
C-C-C-C-C	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$ $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2$
C - C - C - C | C	$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$ $CH_2=C(CH_3)-CH_2CH_3$ $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$
C | C - C - C | C	olefín s takým uhlíkatým skeletom nie je možný

3.1.5

3.1.6 a) $CH_3CH_2CH_2OH + HOSO_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2OSO_2OH + H_2O$

$CH_3CH_2CH_2OSO_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2SO_4$

b) $CH_3-CH(CH_3)-OH + HOSO_2OH \rightleftharpoons CH_3-CH(CH_3)-OSO_2OH + H_2O$

$CH_3-CH(CH_3)-OSO_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2SO_4$

3.1.7 všetky tri alkény dajú jeden a ten istý nasýtený uhľovodík: 2-metylbután

3.1.8

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br + KOH \xrightarrow[\text{var}]{\text{etanol}} CH_3CH_2CH = CH_2 + KBr + H_2O$

b) $H_3C - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \overset{\overset{Br}{|}}{CH} - CH_3 + KOH \xrightarrow[\text{var}]{\text{etanol}} H_3C - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH - CH_3 + KBr + H_2O$

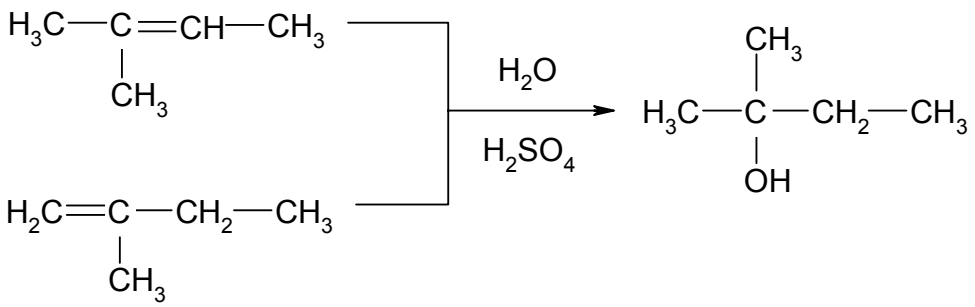
c) $H_3C - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - \overset{\overset{|}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3 + KOH \xrightarrow[\text{var}]{} H_3C - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - CH_3 + KI + H_2O$

3.1.9 Z eténu etanol, z propénu propán-2-ol podľa schémy:

$H_3C{-}CH{=}CH_2 + HOSO_2OH \longrightarrow H_3C{-}\underset{\underset{OSO_2OH}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{H_2O} H_3C{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 + H_2SO_4$

n-butény (t.j. but-1-én, cis a trans-but-2-ény tvoria bután-2-ol (sek. Butylalkohol), 2-metylpropén (izobutylén) – (1,1-dimetyletanol).

3.1.10 Terc. alkohol 2-metylbután-2-ol vzniká pri hydratácii dvoch izomérnych penténov: 2-metylbut-2-én a 2-metylbut-1-én:

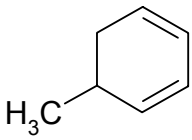


3.2.1 a) buta-1,3-dién b) buta-1,2-dién c) 2-metylpenta-1,3-dién
d) penta-1,3-dién e) penta-1,4-dién

3.2.2

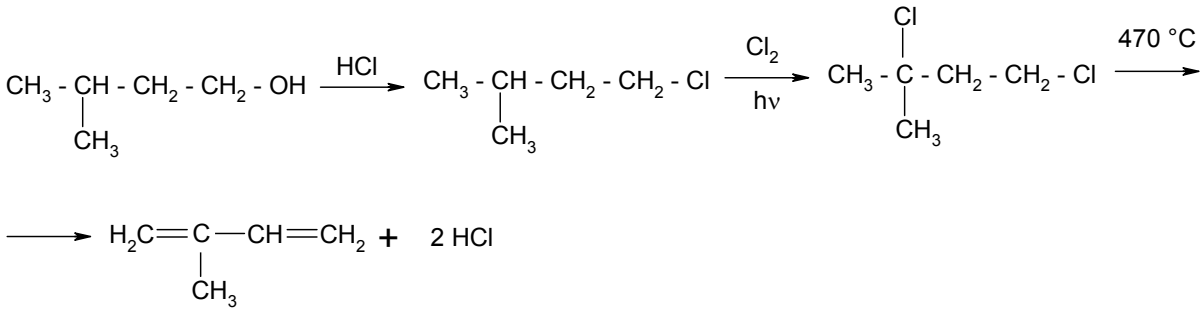
a) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{CH_2 - CH_3}{|}}{C} = CH - CH_3$ b) $H_2C = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - CH_2 - CH_3$

c)

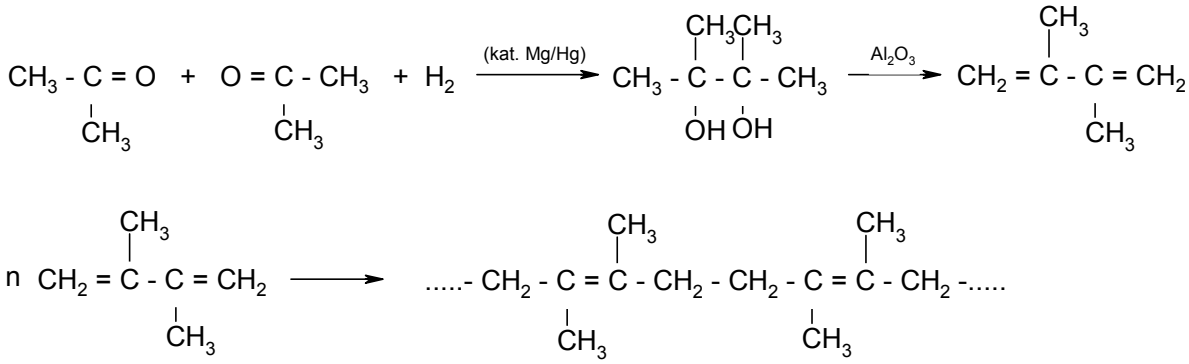
d) 

3.2.3 CH_3-CH=CH-CH=CH_2
penta-1,3-dién

3.2.4



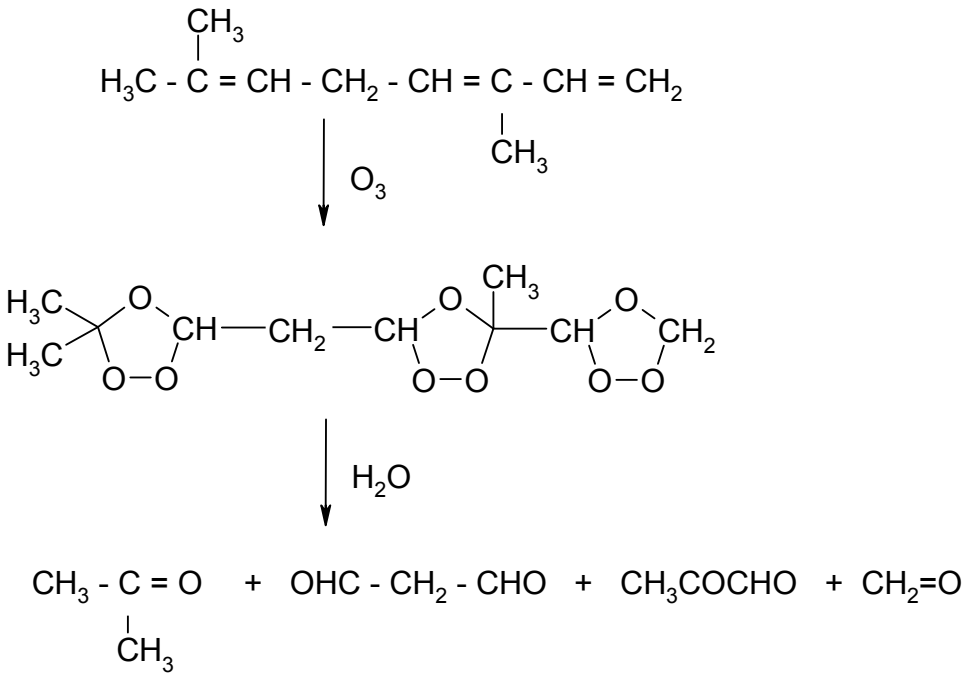
3.2.5



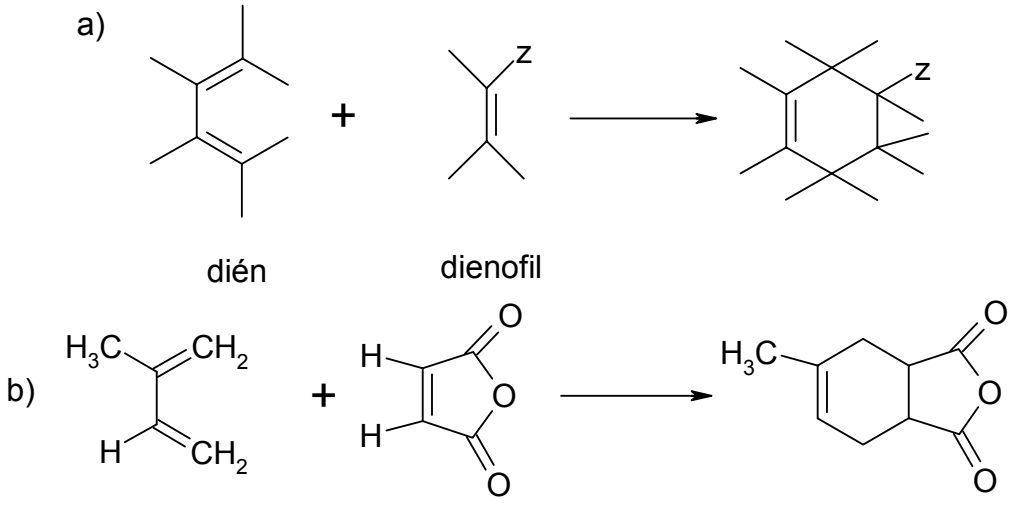
3.2.6 CH_3-CH=CH-CH=CH_2
penta-1,3-dién (piperylén)

3.2.7 a) 2,3-dimetyl-1,3-butadién b) 1,3-butadién

3.2.8



3.2.9



izoprén
2-metylbuta-1,3-dién

maleínanhydrid

4-metyl-1,2,3,6-tetra-hydroftalanhydrid, resp. anhydrid kys. 4-metylcyklohex-4-én-1,2-di-karboxylovej

3.3.1

a) $H_3C - C(CH_3)_2 - C \equiv C - CH_3$

b) $CH_3 - CH_2 - CH(CH_2 - CH_3) - C \equiv C - CH_3$

c) $H_3C - CH_2 - CH(CH_3) - CH(CH_2CH_3) - C \equiv CH$

d) $H_3C - CH(CH_3) - C \equiv CH$

3.3.2

Izoméria uhlíkatého skeletu	**Vzorce izomérov**
-C-C-C-C-C-	$H_3C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$ pent-1-ín $H_3C - CH_2 - C \equiv C - CH_3$ pent-2-ín
$- C - C(C) - C - C -$	$H_3C - CH(CH_3) - C \equiv CH$ 3-metylbut-1-ín
$-C(-)(-)-$	uhľovodík s takýmto skeletom nie je možný

3.3.3

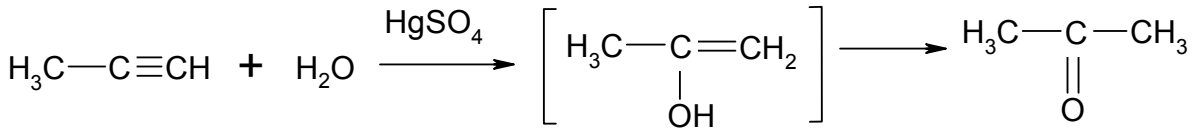
a) $H_3C - CH_2 - C \equiv CH$ but-1-ín

b) $H_3C - C \equiv C - CH(CH_3) - CH_3$ 2-metylpent-3-ín

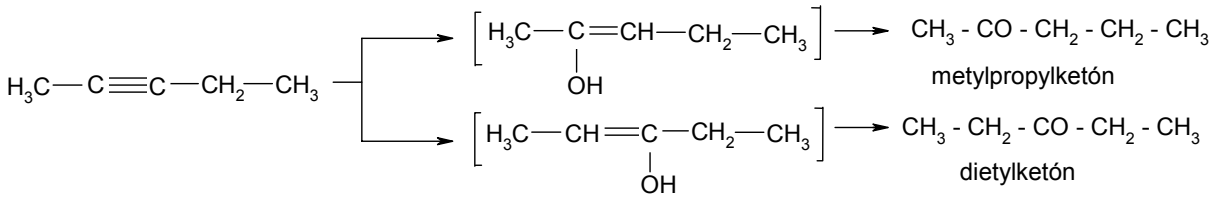
c) $H_3C - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ pent-2-ín

d) $H_3C - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ hex-3-ín

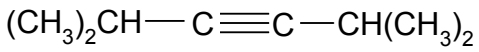
3.3.4 a) dimetylketón (acetón) podľa schémy:



b) možná je tvorba dvoch ketónov:

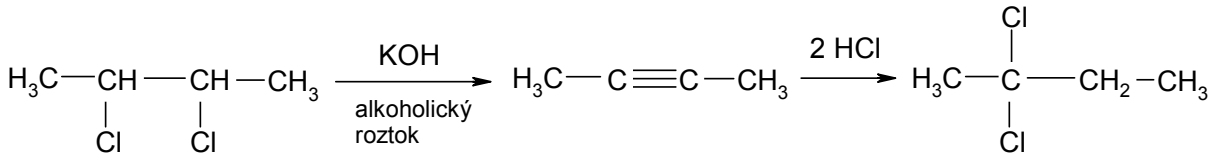


3.3.5



2,5-dimetylhex-3-ín

3.3.6



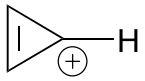
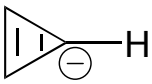
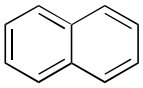
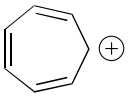
Uvedená schéma ukazuje spôsob prechodu od dvojhalogenovaných zlúčenín, obsahujúcich atóm halogénu pri susedných atómoch uhlíka k dvojhalogenovaným zlúčeninám obsahujúcich atómy halogénu na jednom atóme uhlíka.

Kapitola 4

4.1.1 a.) Vyjadruje mieru konjugácie dvojitých väzieb a teda aj elektrónov.
$E_D = 152$ kJ.mol^{-1}

b.) alkány (C-C 0,154 nm) > aromáty (C-C 0,139 nm) > alkény (C-C 0,130 nm)

4.1.2

Zlúčenina	Názov	Počet π elektr.	Aromaticita	Druh arom. zlúčeniny
	cyklopropényliový katión	2	aromatická	nebenzenoidná
	cyklopropénidový anión	4	nearomatická	
	cyklobutadién	4	nearomatická	
	benzén	6	aromatická	benzenoidná
	naftalén	10	aromatická	benzenoidná
	tropýliový katión	6	aromatická	nebenzenoidná

4.1.3 toluén m-xylén kumén styrén fenylacetylén
metylbenzén, 1,3 -dimetylbenzén, izopropylbenzén, vinylbenzén, etinylbenzén,

fenyl, 4-tolyl, benzyl, benzylidén, benzylidín

4.1.4 2-chlór-1,3-dimetylbenzén, 1,4-diaminobenzén, 1,2,4-trinitrobenzén,

1-bróm-3-etyl-benzén

4.1.5

a) $HO-NO_2 + H^+ \longrightarrow HO-\overset{+}{N}(=O)-OH \longrightarrow H-\overset{+}{O}(H)-NO_2 \longrightarrow \overset{+}{NO_2} + H_2O$

b) $X\text{-}X + AlCl_3 \longrightarrow X^+ + (AlCl_4)^-$

c) $R\text{-}X + AlX_3 \longrightarrow R^+ + (AlX_4)^-$

$H_2C{=}CH_2 + AlBr_3 \longrightarrow H_2\overset{+}{C}-CH_2\,\overset{-}{AlBr_3}$ $\quad H_2C{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{+}{C}H_2$

$(CH_3)_3C\text{-}OH + H^+ \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + H_2O$

d) $R-C(=O)-X + AlX_3 \longrightarrow R-\overset{+}{C}(=O)-X\overset{-}{AlX_3}$ $\quad R-\overset{+}{C}{=}O + (AlX_4)^-$

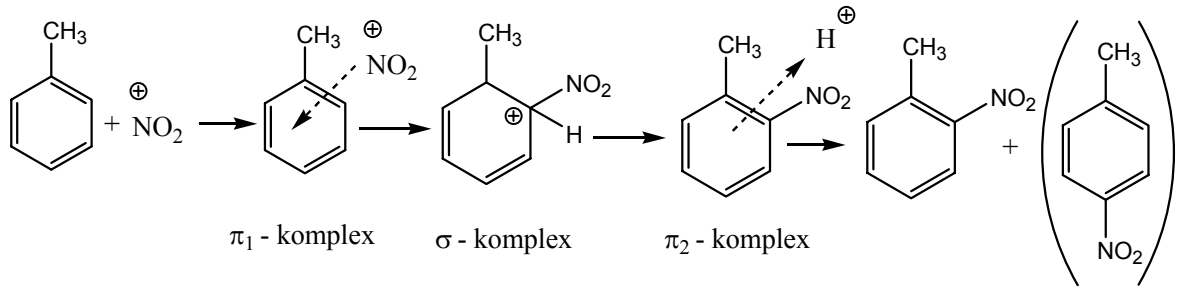
e) vnesenie formylu na fenol

$CHCl_3 + NaOH \longrightarrow Na^+\,|CCl_3^- \longrightarrow |CCl_2 + NaCl$

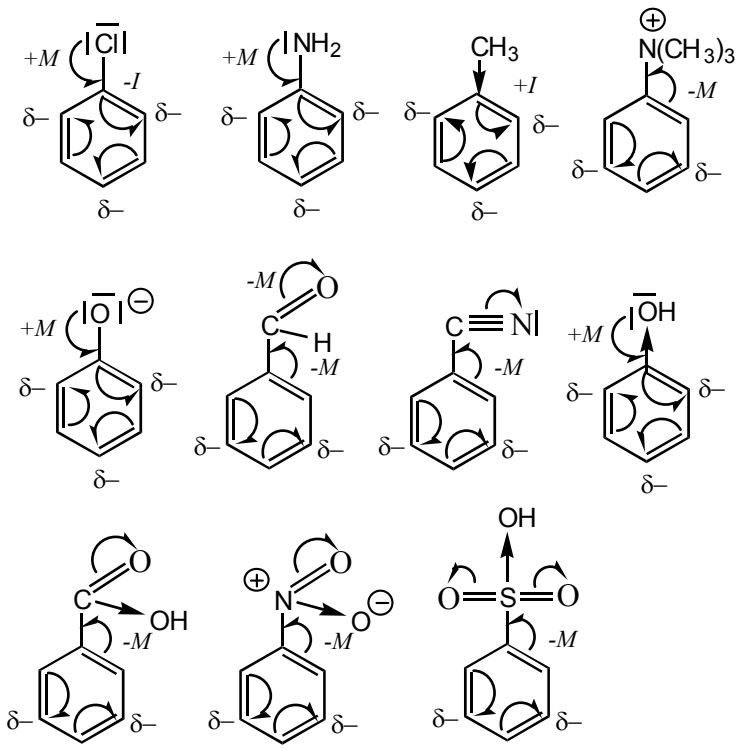
4.1.6

1. $HO-NO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{rýchlo}} H-\overset{\oplus}{O}(H)-NO_2 + \overset{\ominus}{HSO_4} \xrightarrow{\text{pomaly}} \overset{\oplus}{NO_2} + H_2O + \overset{\ominus}{HSO_4}$

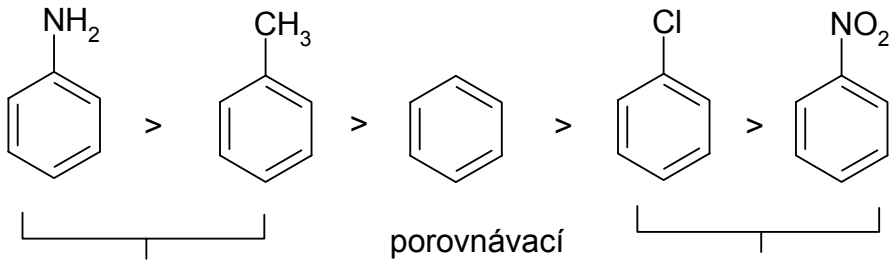
2.



4.1.7



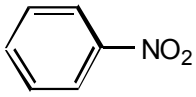
4.1.8



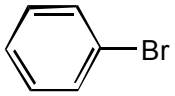
elektróndonorné subst.
reakciu urychlujú

elektrónakceptorné subst.
reakciu spomalujú

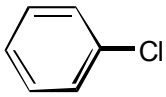
4.1.9



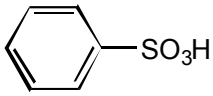
nitrobenzén (vid. úloha 4.1.5)



brómbenzén (vid. úloha 4.1.5)

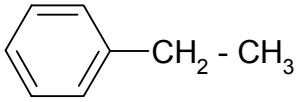


chlórbenzén (vid. úloha 4.1.5)

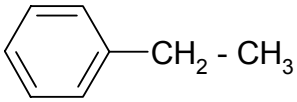


kys. benzénsulfónová (SO_3, $2H_2SO_4 \longrightarrow SO_3 + H_3\overset{\oplus}{O} + \overset{\ominus}{HSO_4}$)

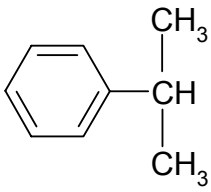
4.1.10



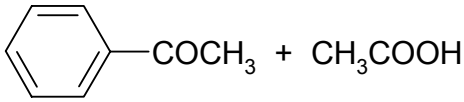
etylbenzén



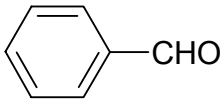
etylbenzén



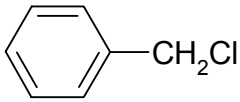
izopropylbenzén



fenylmetylketón



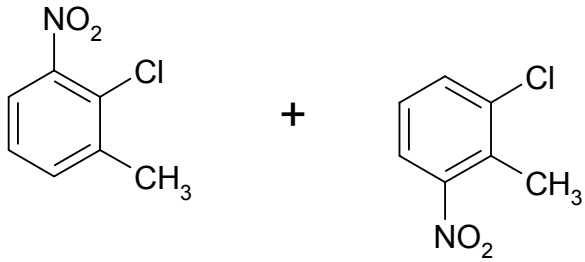
benzaldehyd



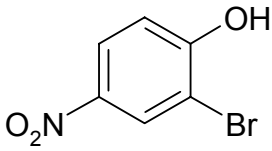
chlórmetylbenzén (benzylchlorid)

Katalyzátory slúžia na prípravu elektrofilného činidla.

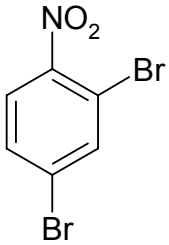
4.1.11



2-chlór-3-metyl-1-nitrobenzén



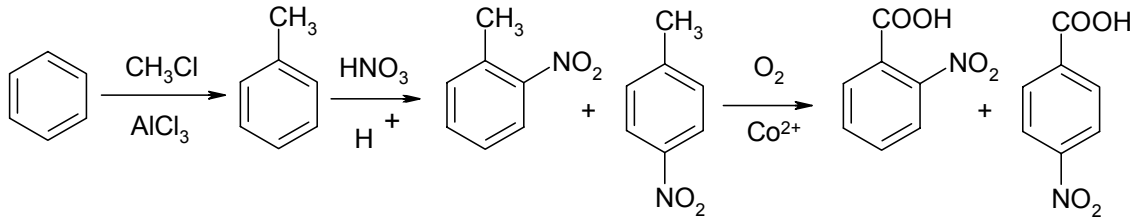
2-bróm-hydroxy-4-nitrobenzén



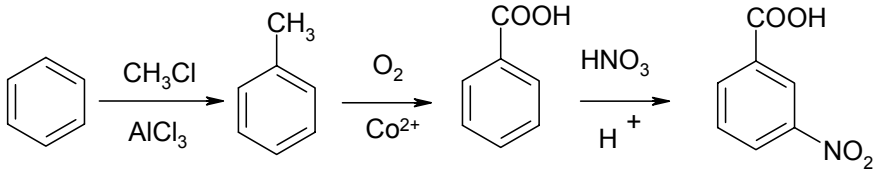
2,4-dibróm-1-nitrobenzén

4.1.12

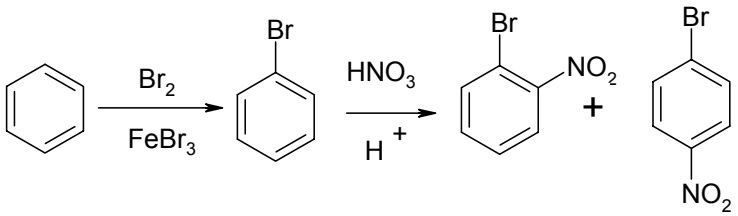
a) c)


CH3Cl
AlCl3
CH3
HNO3
H +
CH3
NO2
+
CH3
NO2
O2
Co2+
COOH
NO2
+
COOH
NO2

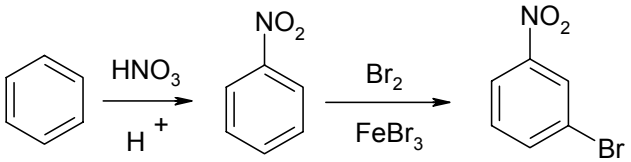
b)


CH3Cl
AlCl3
CH3
O2
Co2+
COOH
HNO3
H +
COOH
NO2

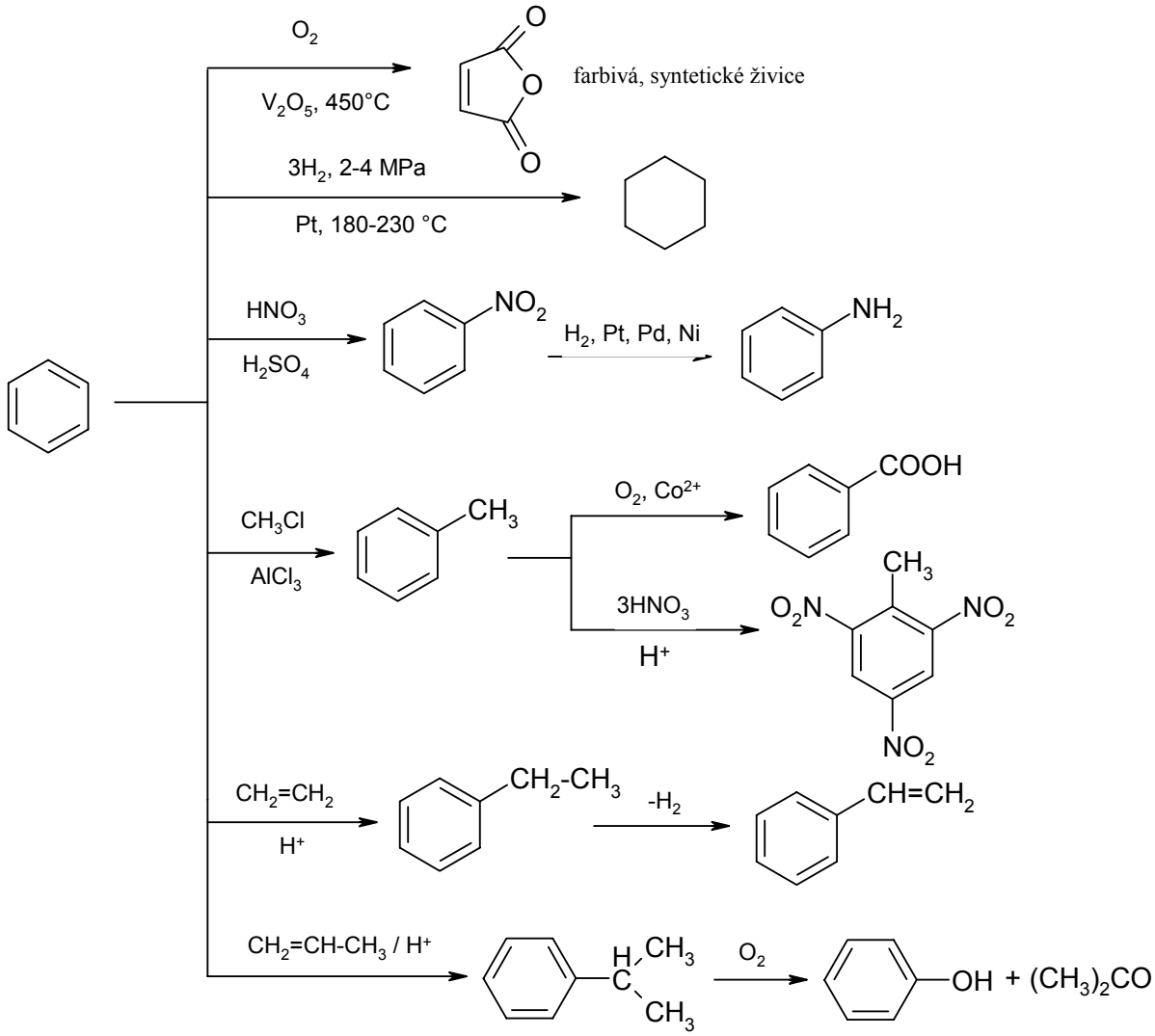
d) f)


Br2
FeBr3
Br
HNO3
H +
Br
NO2
+
Br
NO2

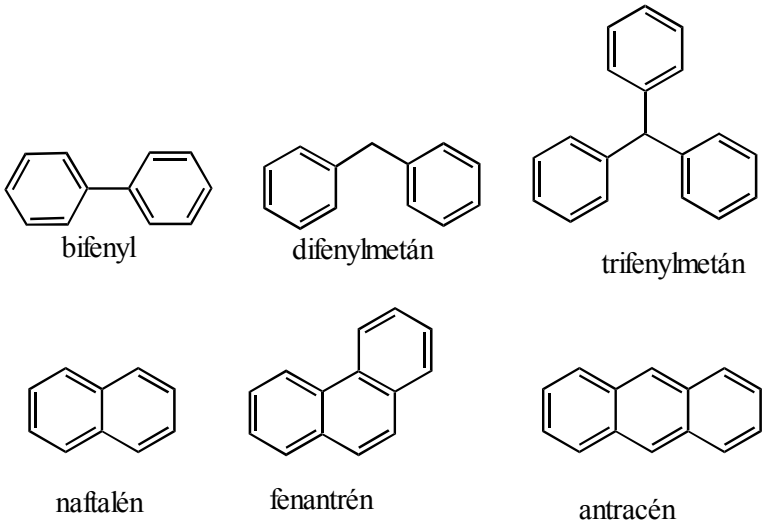
e)


HNO3
H +
NO2
Br2
FeBr3
NO2
Br

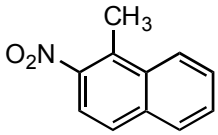
4.1.13


O2
V2O5, 450°C
farbivá, syntetické živice
3H2, 2-4 MPa
Pt, 180-230 °C
HNO3
H2SO4
NO2
H2, Pt, Pd, Ni
NH2
CH3Cl
AlCl3
CH3
O2, Co2+
COOH
3HNO3
H+
O2N
NO2
CH2=CH2
H+
CH2-CH3
-H2
CH=CH2
CH2=CH-CH3 / H+
H
CH3
C
CH3
O2
OH + (CH3)2CO

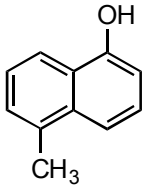
4.1.14


bifenyl
difenylmetán
trifenylmetán
naftalén
fenantrén
antracén

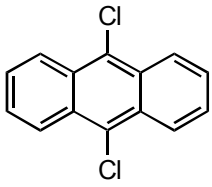
4.1.15



8-metyl-7-nitronaftalén

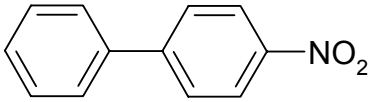


5-metylnaftol

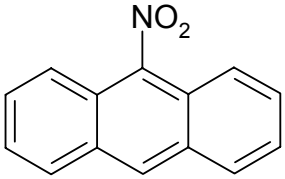


9,10-dichlórantracén

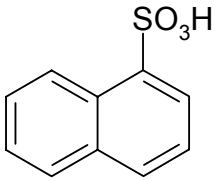
4.1.16



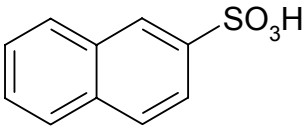
4-nitrofenylbenzén, resp. 4-nitrobifenyl



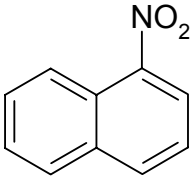
9-nitroantracén



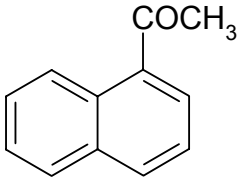
kyselina naftalén-1-sulfónová



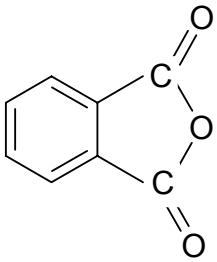
kyselina naftalén-2-sulfónová



1-nitronaftalén



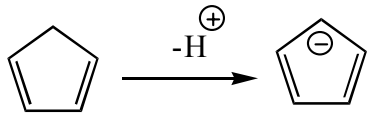
metyl-α-naftylketón



$+ \; 2CO_2 + \; 2H_2O$

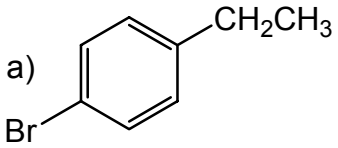
ftalanhydrid

4.1.17

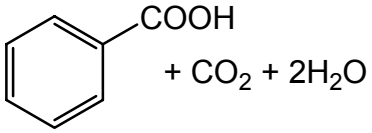


4.1.18

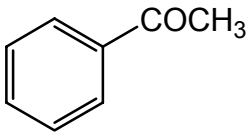
a)



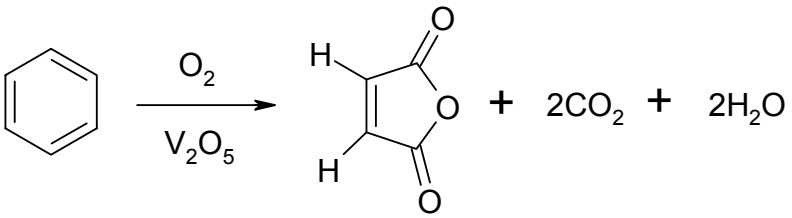
b)

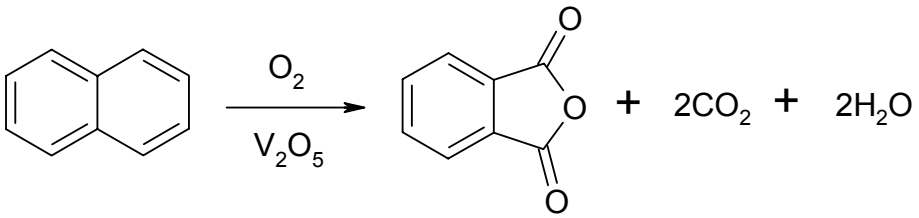


c)

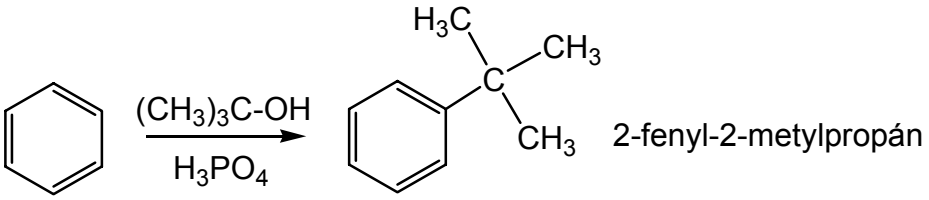


4.1.19

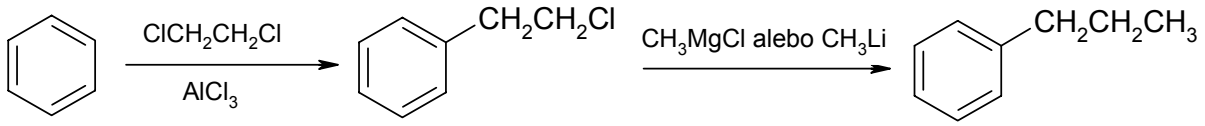




4.1.20

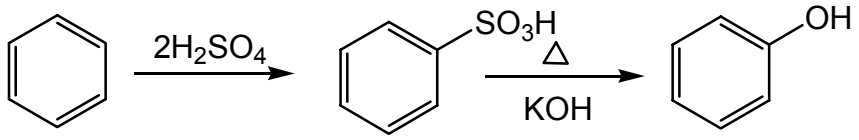


4.1.21

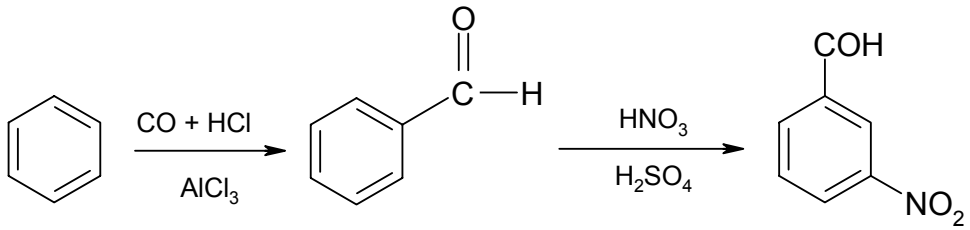


4.1.22

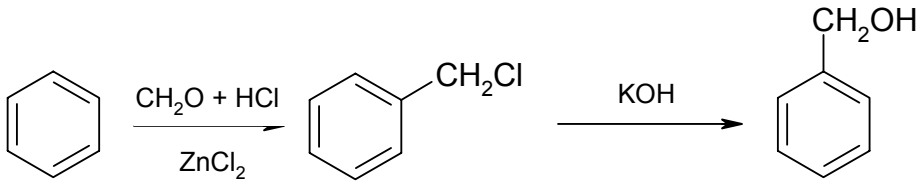
a)



b)



c)



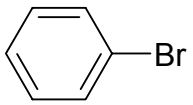
Kapitola 5

5.1.1

a) $CH_3\ CH_2\ Cl$
chlóretán

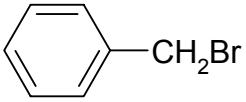
b) $CH_2 = CH - Br$
brómetén

c)



brómbenzén

d)



benzylbromid

e) $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - I$
4-jódbut-1-én

f) $(CH_3)_3C - Br$
terc butylbromid

normálna reaktivita: a), e) zvýšená reaktivita: d), f) znížená reaktivita: c), b)

5.1.2 *Polarita väzby* je spôsobená rozličnou elektronegativitou atómov, medzi ktorými väzba vzniká (obvykle sa väzbový pár posúva smerom k elektoronegatívnejšiemu atómu). *Polarizovateľnosť väzby* je spôsobená efektom poľa a napr. aj vonkajším prostredím. Ľahšie sa polarizujú väzbové orbitály atómov s väčším atómovým polomerom. Jódderivát má polarizovateľnejšiu väzbu C-I, a preto sa rýchlejšie heterolyticky štiepi.

5.1.3 a) U S_N1 neovplyvní (rozhodujúca pre rýchlosť reakcie je stabilita karbokatiónu) u S_N2 zvýšená koncentrácia zvýši rýchlosť reakcie.
b) Nukleofilita je relatívna schopnosť molekuly alebo iónu reagovať svojím voľným elektrónovým párom s uhlíkom organickej molekuly:

$$OH^- > C_6H_5O^- > CH_3COO^- > H_2O$$

5.1.4

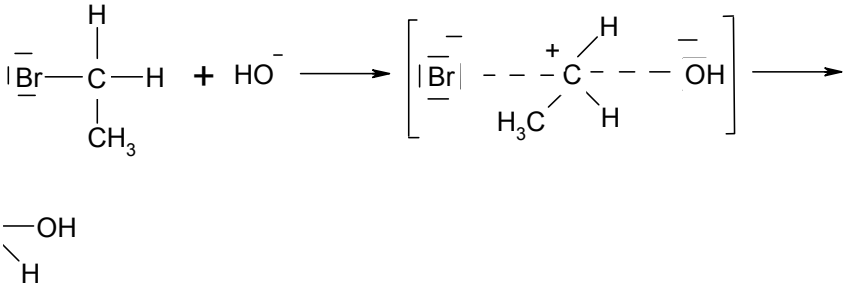
$H_3C—CH_2—OH$ + NaBr (AgBr)	etanol
$H_3C—CH_2—O—CH_3 + Br^{\ominus}$	etylmetyléter
$H_3C—CH_2—SH$ + NaBr	etántiol
$H_3C—CH_2—S—CH_3 + Br^{\ominus}$	etylmetylsulfid
$H_3C—CH_2—NH_3^{\oplus}Br^{\ominus}$	etylamónium bromid
až $(H_3C—CH_2—)_3N$ + 3HBr	trietylamín
$H_3C—CH_2—NH—CH_3$ + HBr	etylmetylamín
$H_3C—CH_2—N(CH_3)_2$ + HBr	etyldimetylamín
$H_3C—CH_2—N^{\oplus}(CH_3)_3\ Br^{\ominus}$	etyltrimetylamónium bromid
$H_3C—CH_2—CN$ + NaBr	propánnitril
$H_3C—CH_2—C{\equiv}CH$ + NaBr	but-1-ín
$H_3C—CH_2—CH_3 + MgBr_2$	propán

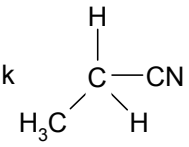
5.1.5 - polarizuje väzbu C-X a napomáha vzniku karbokatiónu
- podobne u S_N2 polarita rozpúšťadla napomáha štiepeniu väzieb, zľahčuje solvatáciu častíc príp. znižuje aktivačnú energiu, hlavne u tých S_N2, kde je tranzitný stav polárnejší než východiskové zlúčeniny

5.1.6 Nakoľko pri S_N1 reakcii dochádza k vzniku racemátu.

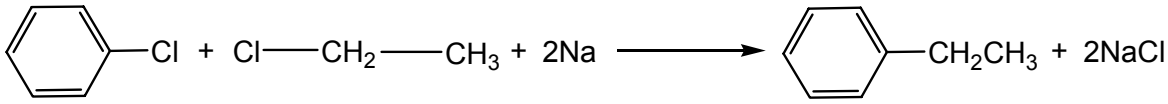
5.1.7

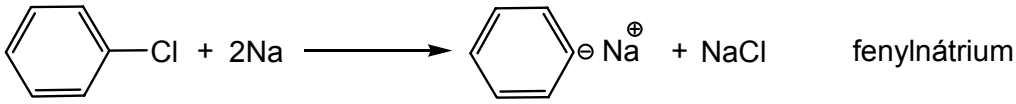
S_N2

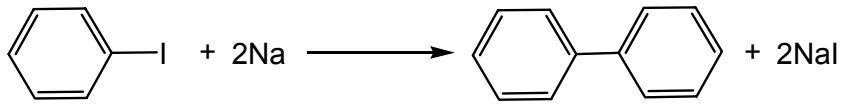
a) C_2H_5Br + HO^- ⟶ 

b) **S_N2** vznik 

5.1.8

a) 

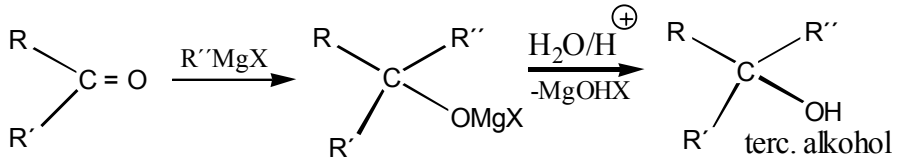
b) 

2 

5.1.9 *Grignardové činidlá sú* organokovové zlúčeniny, ktoré majú vo svojej molekule horčík. Patria k typu alkyl- (aryl-)magnéziumhalogenidov. Pripravujú sa reakciou halogénderivátov s horčíkom, napr.:

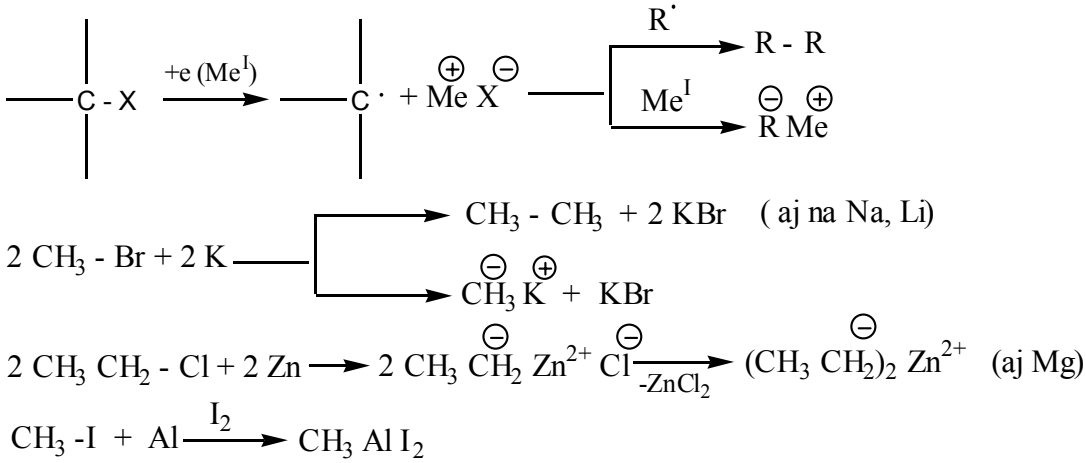
$$CH_3 - I + Mg \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} CH_3 - Mg\text{-}I \quad \text{metylmagnéziumjodid}$$

Adícia na karbonylovú skupinu (Ad_N):



5.1.10 Pri S_N platí, že čím je atóm halogénu objemnejší, tým je jeho väzba s atómom uhlíka polarizovateľnejšia a tým je takýto halogénderivát reaktívnejší. Pri E – reakciách rýchlosť klesá v poradí I > Br > Cl > F a pri rovnakom halogéne je najreaktívnejší halogénderivát s najmenším (teda primárnym) alkylom, čo je naopak ako u S_N reakcií.

5.1.11 všeobecne:

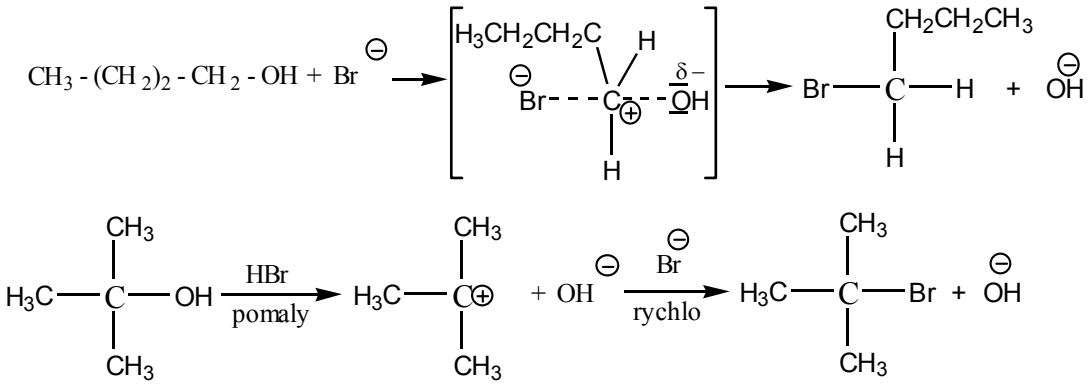


5.1.12 a) Br_2, Δ

b) 1. Ni, Δ (dehydrogenácia) 2. Cl_2, 400°C

c) 1. Ni, Δ ($-H_2$) 2. Cl_2

5.1.13

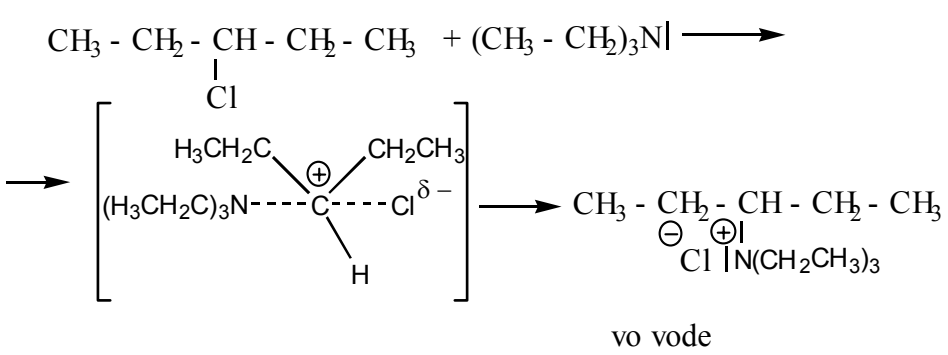


5.1.14 a) S_N1

b) pri S_N1 rýchlosť reakcie určuje iba vznik karbokatiónu

5.1.15 a) ako polárne rozpúšťadlá polarizujú väzbu C-Cl a napomáhajú jej zániku

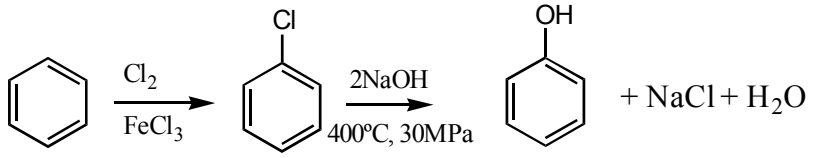
b)



5.1.16

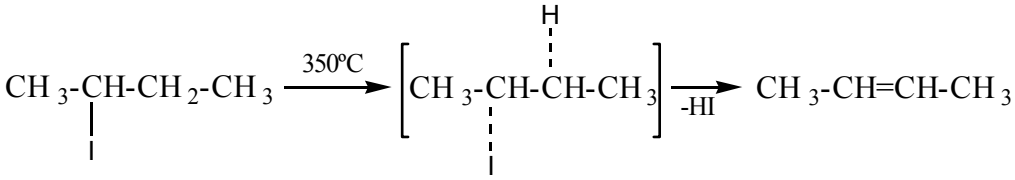
$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{350^oC} CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4 + HCl$$

5.1.17



- podmienky náročné, väzba C_{Ar}-Cl pevná

5.1.18



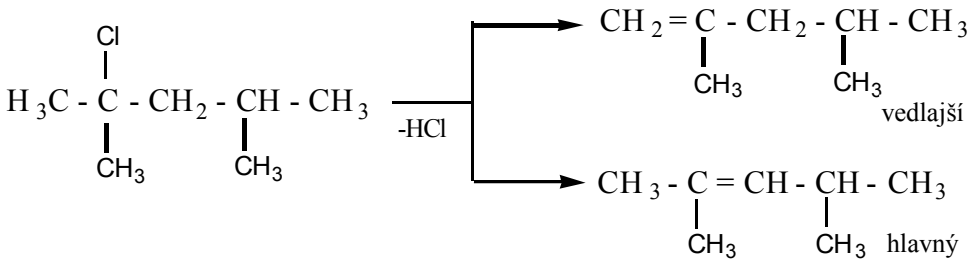
5.1.19

a) $2\ CH_3Cl + 2\ Na \longrightarrow CH_3 - CH_3 + 2\ NaCl$

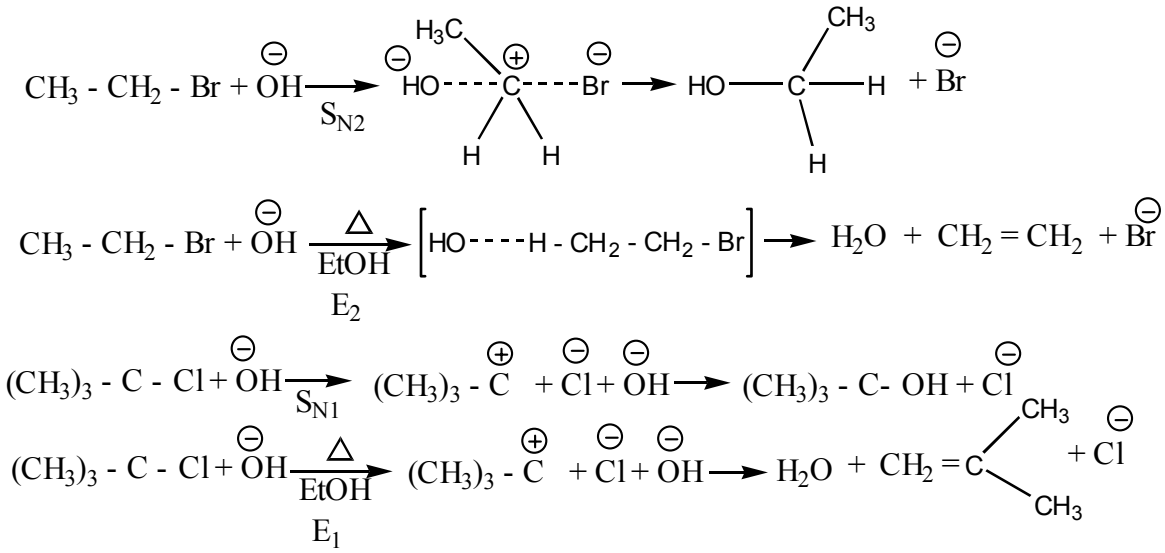
b) $2\ CH_3 - CH_2 - Br + 2\ Na \longrightarrow CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3 + 2\ NaBr$

$C_2H_5 - Br + C_2H_5 - Li \longrightarrow C_4 - H_{10} + LiBr$

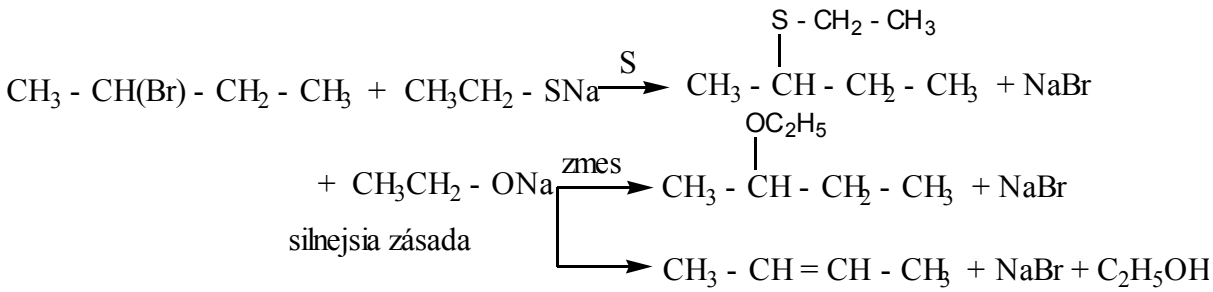
5.1.20



5.2.1



5.2.2



5.2.3

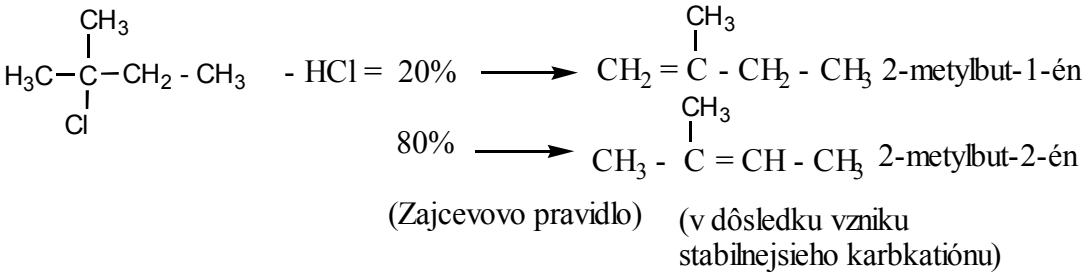
eliminácia

$CH_3CH_2CH_2 - Br + NaOH, C_2H_5OH\ (96\%) = CH_3 - CH = CH_2 + NaBr + H_2O$

substitúcia

$+ HOH / C_2H_5OH\ (20\%) = CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + NaBr$

5.2.4



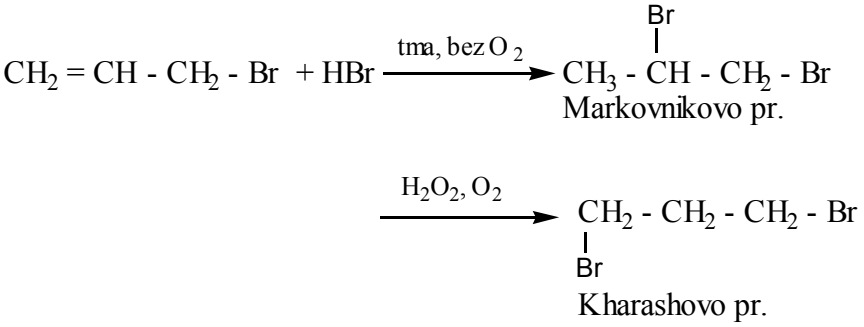
5.2.5

a) $CH_2 = CHCl + HBr = CH_3 - CHClBr$ (Markovnikovo pravidlo)

b) $CCl_2 = CHCl + HBr = CHCl_2 - CHClBr$ (proti Markovnikovmu pravidlu)

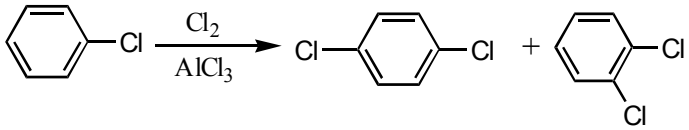
$CF_3 - CH = CH_2 + HBr = CF_3 - CH_2 - CH_2 - Br$ (proti Markovnikovmu pravidlu)

c)



5.2.6 a) -dezaktivačný v dôsledku - I efektu a orto a para orientujúci v dôsledku + M efektu

b)

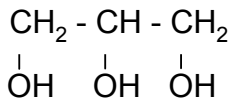


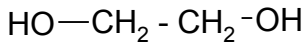
Kapitola 6

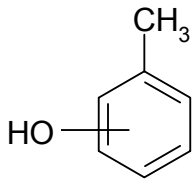
6.1.1 2-metylbutanol 2-metylpropán-2-ol *terc* butylalkohol cyklohexén-3-ol benzylalkohol

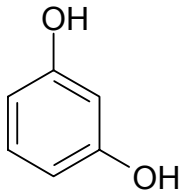
alylalkohol 3-hydroxymetylpentán-1,5-diol

6.1.2









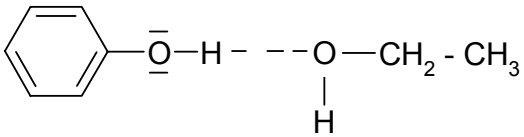
6.1.3 metoxy etoxy izobutoxy

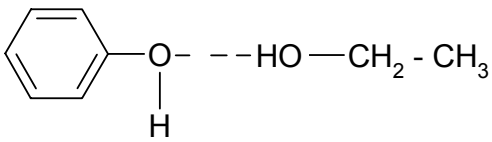
metanolát draselný fenolát sodný fenoxid

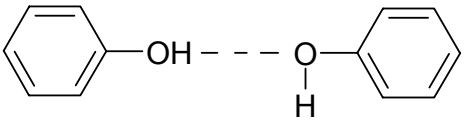
6.1.4 Vytvárajú ju atómy H a prvku, ktorý má voľné elektrónové páry:

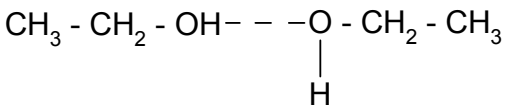
typy napr. a) intermolekulárne
b) intramolekulárne

6.1.5

1. 

2. 

3. 

4. 

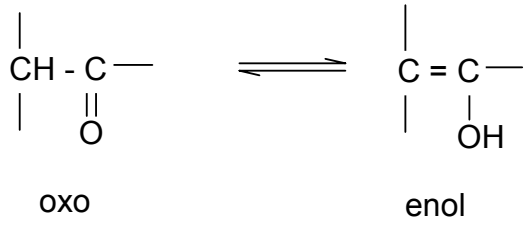
6.1.6 pK_a - záporný dekadický logaritmus disociačnej konštanty kyseliny vyjadrujúci jej silu

pK_b - podobne pre zásadu

6.1.7 Hodnota pK_a nás informuje o sile kyseliny, najslabšou kyselinou teda je metán, potom metanol, fenol, kyselina metánová.

6.1.8 2,4,6-trinitrofenol (kyselina pikrová) je najsilnejšia kyselina v dôsledku najväčšieho elektrónového zriedenia na fenolickom kyslíku (odčerpávanie e^- tromi elektrónakceptornými skupinami s -I a - M efektom).

6.1.9



Vinylalkohol existuje nie ako čistá látka, len v tejto rovnovážnej zmesi, so silne posunutou rovnováhou na stranu oxo – formy, t.j. acetaldehyd, zatiaľ čo fenol existuje dominantne v enolforme.

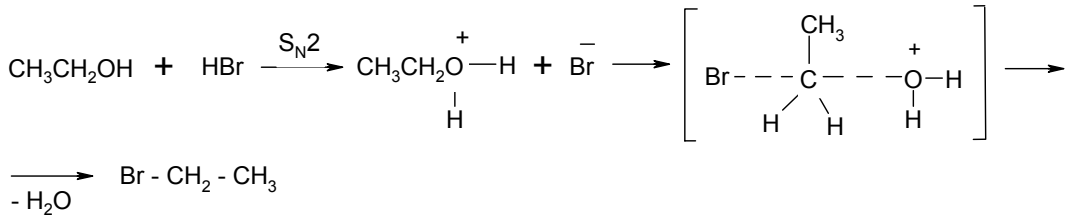
6.1.10

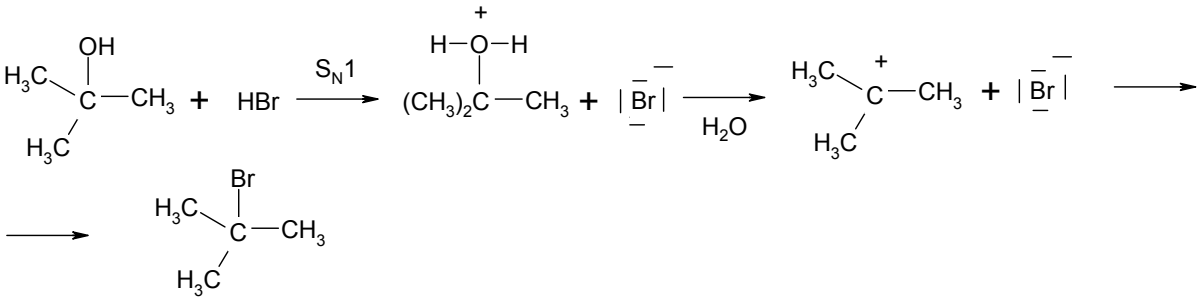
$$CH_3\,CH_2\,OH + Na \longrightarrow CH_3\,CH_2\,\overset{\ominus}{O}\,\overset{\oplus}{Na} + 1/2\,H_2$$

$$CH_3\,CH_2\,OH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3\,CH_2\,\overset{\ominus}{O}\,\overset{\oplus}{Na} + NH_3$$

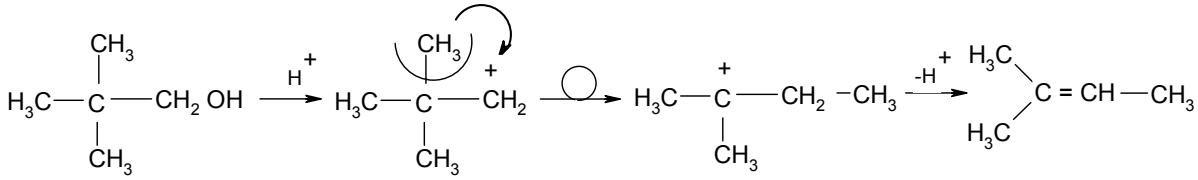
Používajú sa pri syntéze ako silnejšie kyseliny než alkoholy.

6.1.11





aj 2,2-dimetylpropanol mechanizmom S_N1:



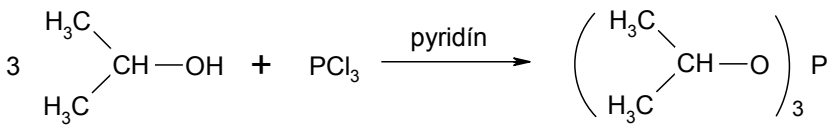
6.1.12 Z HO - CH_2 - CH = CH - CH_3 vznikajú dva typy karbokatiónov:

$$\overset{\oplus}{C}H_2 - CH = CH - CH_3 \quad \text{a} \quad CH_3 - \overset{\oplus}{C} = CH - CH_3$$

Ak by reakcia prebiehala mechanizmom S_N2, vznikal by len prvý produkt.

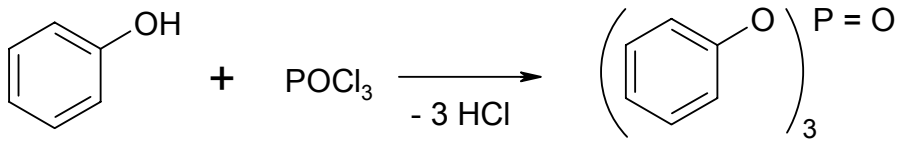
6.1.13

$$2\ CH_3 - CH_2 - OH + PCl_3 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - O - PCl_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Cl + (CH_3 - CH_2)_2PCl + H_2O$$



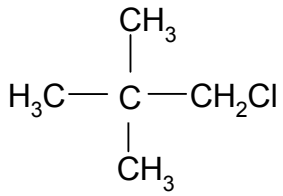
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + POCl_3 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - Cl$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + POCl_3 \xrightarrow{\text{pyridín}} (CH_3 - CH_2 - CH_2 - O)_3\ P = O$$



$$CH_3 - CH_2 - OH + PBr_5 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Br + POBr_3 + HBr$$

6.1.14 $SOCl_2$ je veľmi reaktívny a reaguje s alkoholom mechanizmom S_Ni (vnútromolekulová nukleofilná substitúcia), čo má za následok prešmyk karbokatiónu za vzniku produktu :



6.1.15 b) c) d) a)

6.1.16 Bázické činidlo zachytáva halogénovodík, ktorý umožňuje vznik halogénalkánu.

6.1.17

$$CH_3 - CH_2 - OH + 2\ Na \longrightarrow 2\ CH_3 - CH_2 - ONa + H_2$$

etanolát sodný

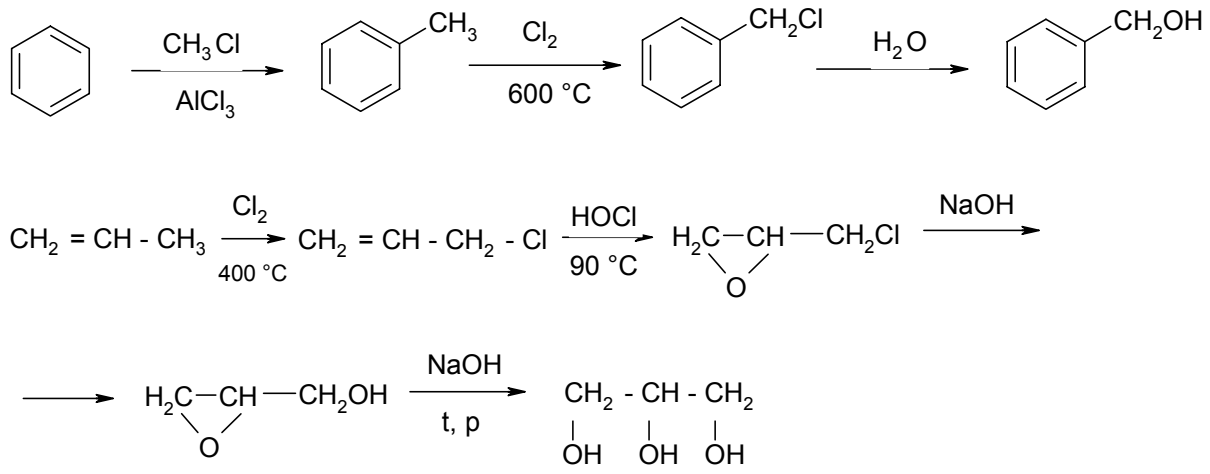
$$2\ CH_3 - CH_2 - OH + Mg \xrightarrow{I_2} (CH_3 - CH_2 - O)_2Mg + H_2$$

etanolát horečnatý

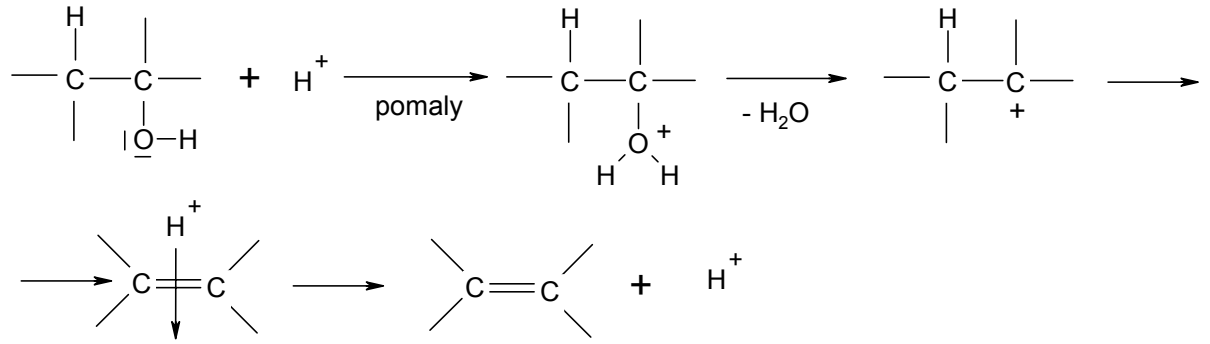
6.1.18

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3$$

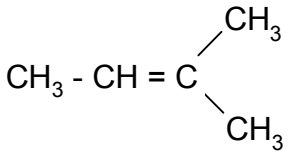
6.1.19



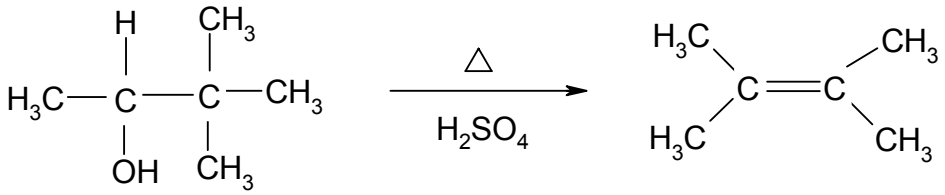
6.2.1



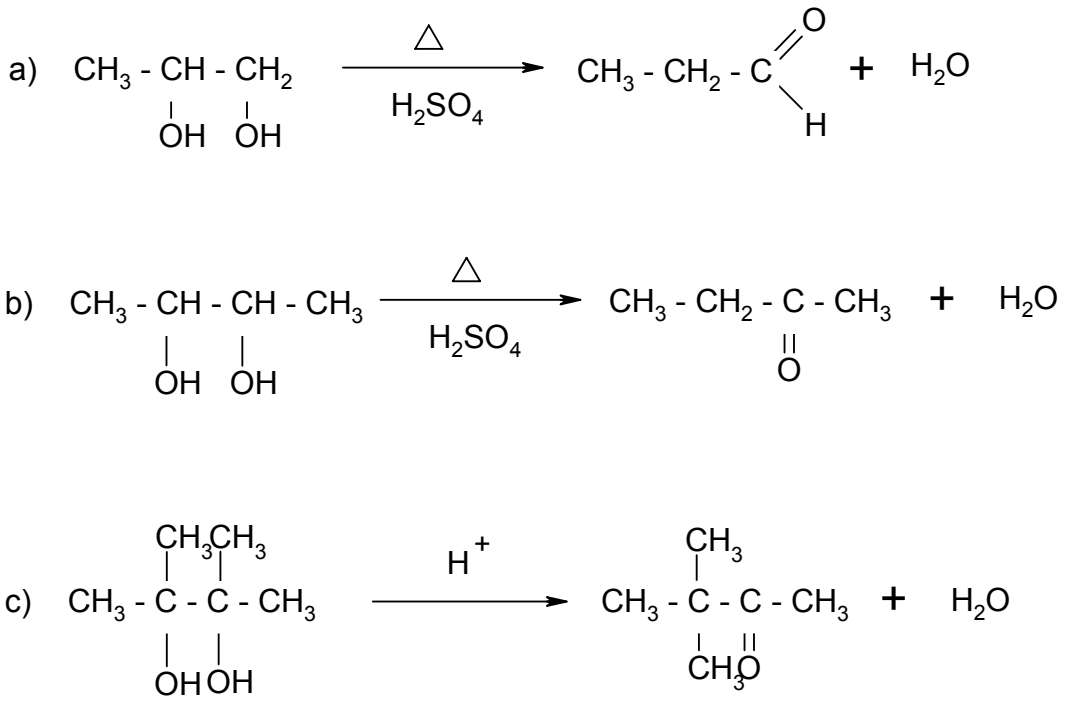
6.2.2 2-metylbut-2- én



6.2.3

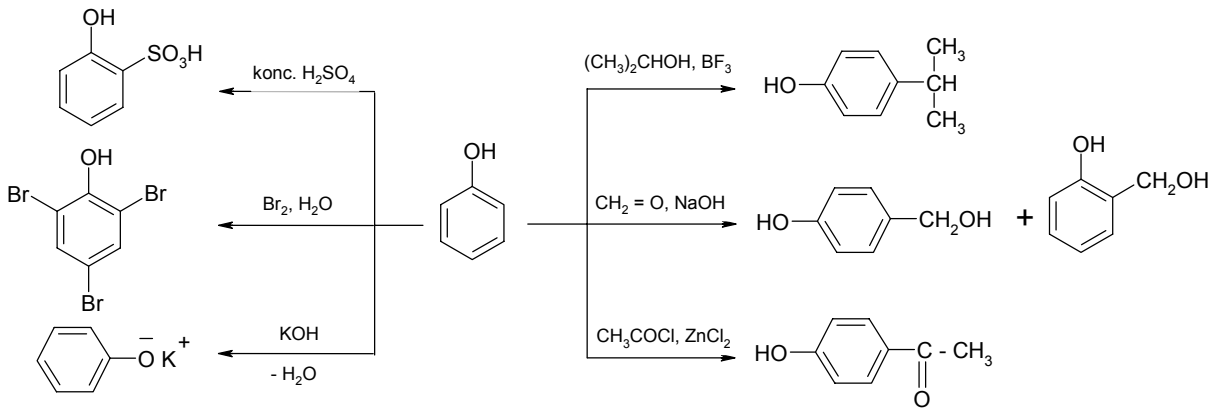


6.2.4

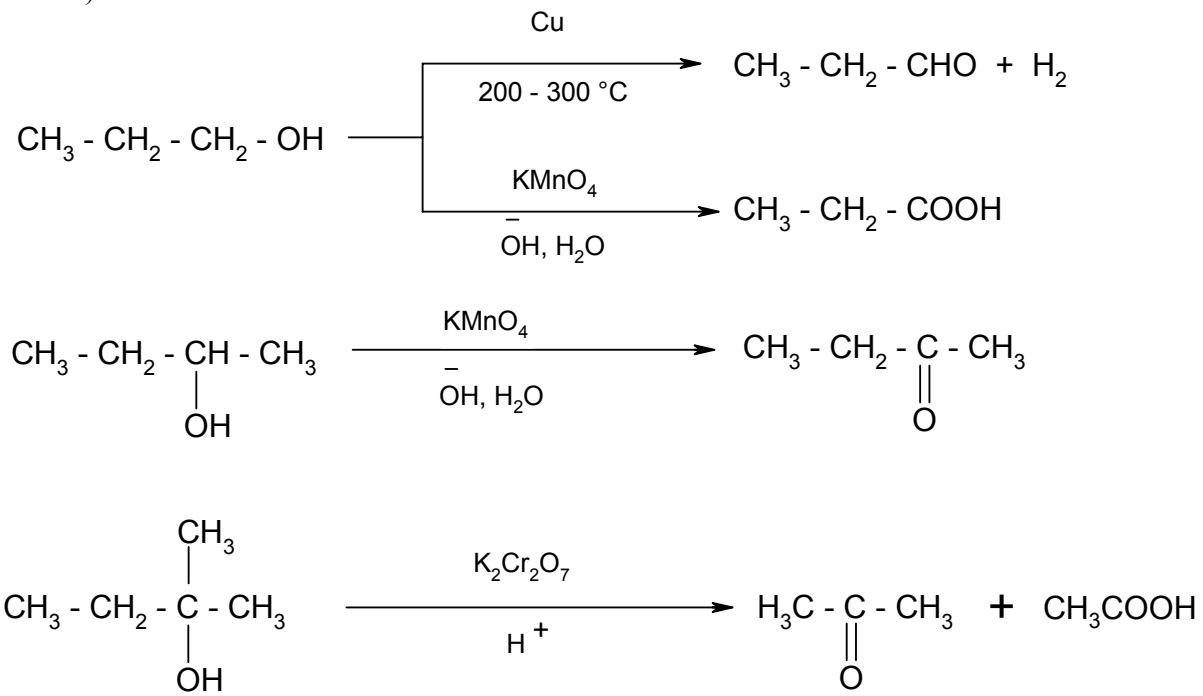


dochádza k prešmyku

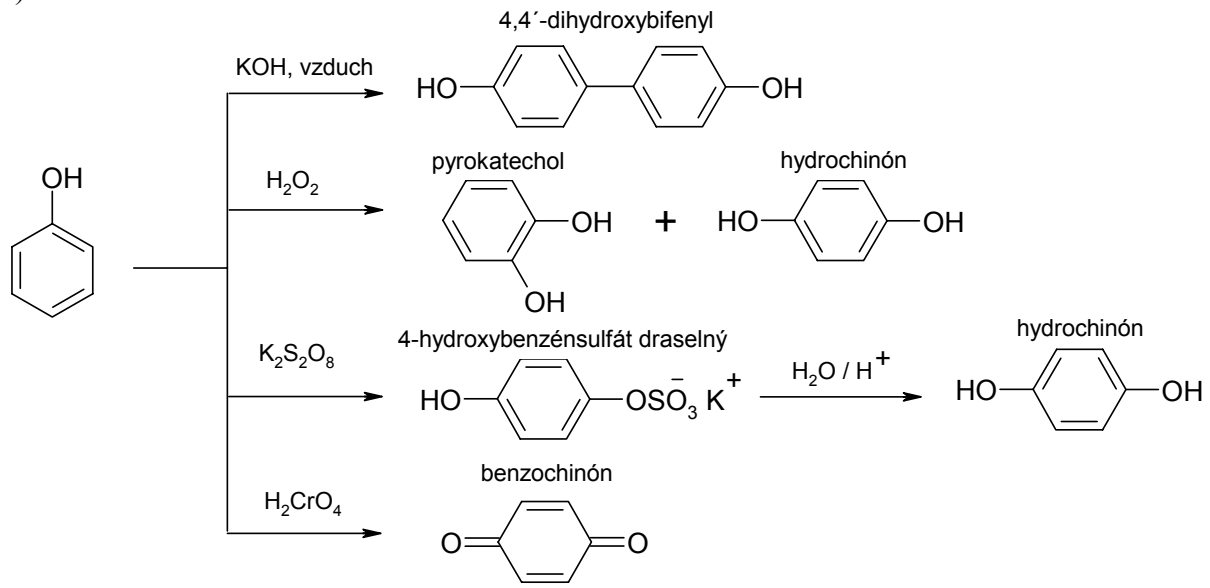
6.2.5



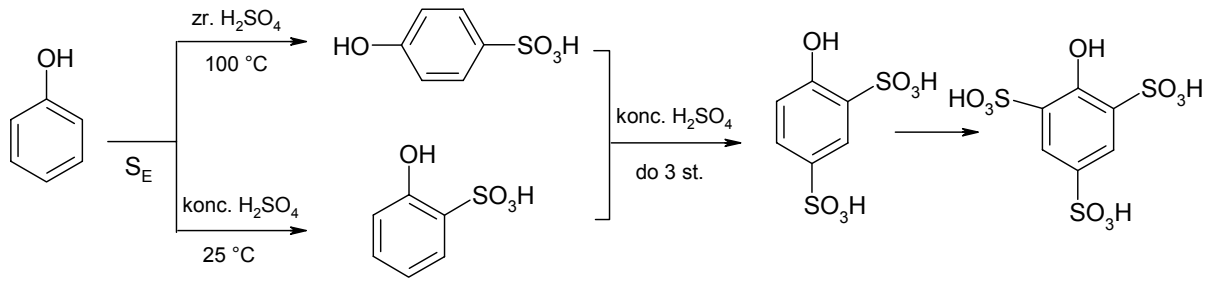
6.2.6 a)


Cu
200 - 300 °C
CH3 - CH2 - CHO + H2
CH3 - CH2 - CH2 - OH
KMnO4
OH, H2O
CH3 - CH2 - COOH
CH3 - CH2 - CH - CH3
OH
KMnO4
OH, H2O
CH3 - CH2 - C - CH3
O
CH3
CH3 - CH2 - C - CH3
OH
K2Cr2O7
H+
H3C - C - CH3
O
+ CH3COOH

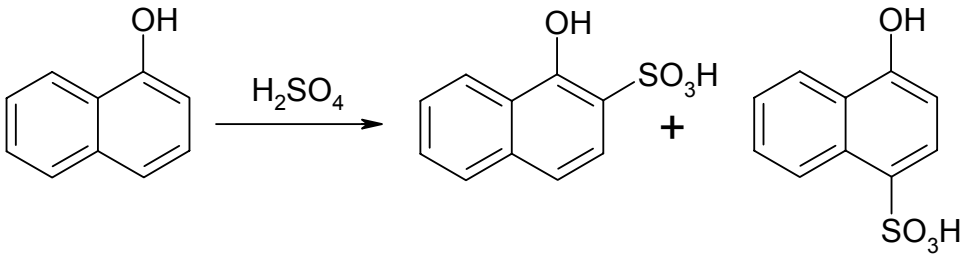
b)

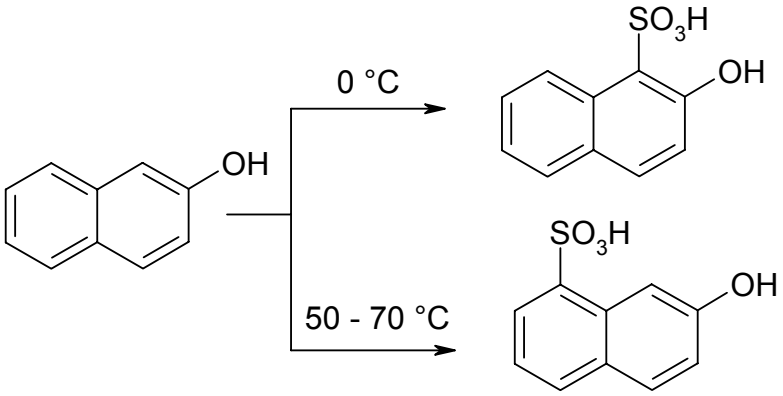

4,4´-dihydroxybifenyl
KOH, vzduch
HO
OH
OH
H2O2
pyrokatechol
OH
OH
+
hydrochinón
HO
OH
K2S2O8
4-hydroxybenzénsulfát draselný
HO
OSO3 K+
H2O / H+
hydrochinón
HO
OH
H2CrO4
benzochinón
O
O

6.2.7

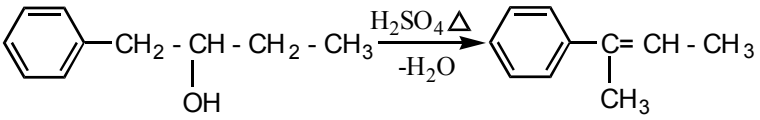

OH
SE
zr. H2SO4
100 °C
HO
SO3H
konc. H2SO4
25 °C
OH
SO3H
konc. H2SO4
do 3 st.
OH
SO3H
SO3H
HO3S
OH
SO3H
SO3H

6.2.8



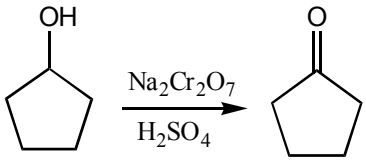


6.2.9



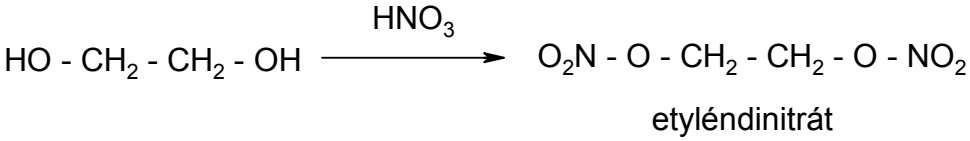
- dochádza k prešmyku (aryl najľahšie migruje)

6.2.10

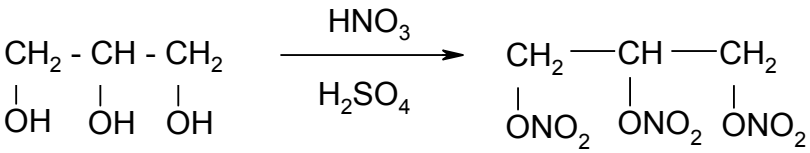


6.2.11 Dochádza k O-alkylácii a nasledovnému prešmyku do polohy 2.

6.2.12



etyléndinitrát

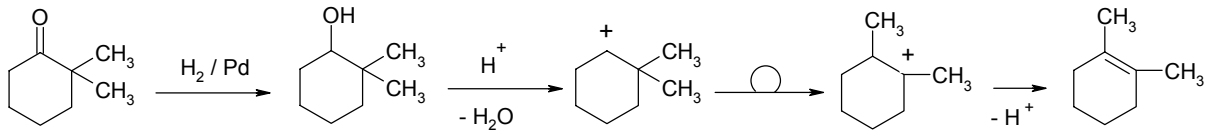


trinitrát glycerolu (esterifikácia)

6.2.13

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - CH_3 \xrightarrow[800^oC]{-H_2O} CH_2 = CH - CH_3$$

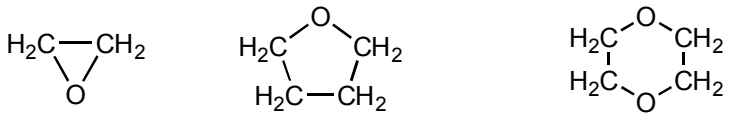
6.2.14



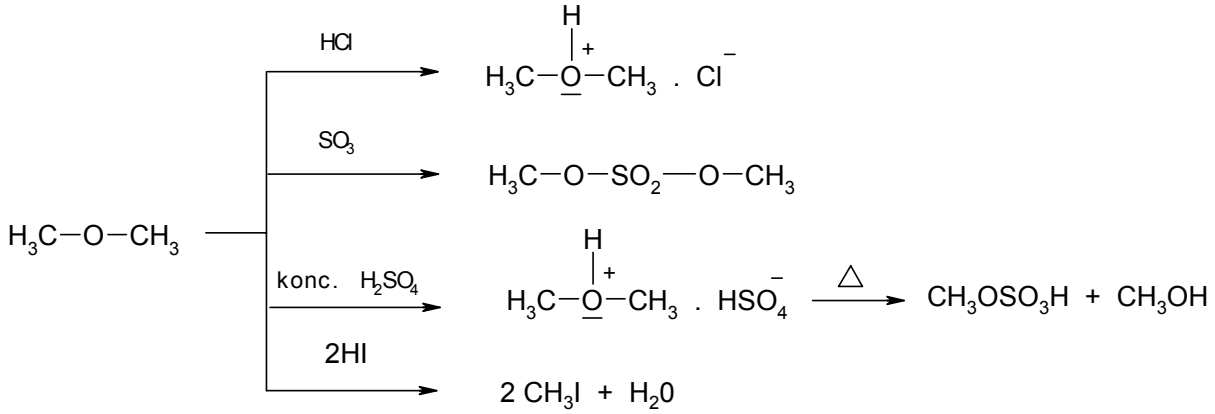
6.3.1 etoxyetán dietyléter | 1-metoxypropán metylpropyléter | 3-chlór-1,2-epoxypropán

3-etyl-2- metoxypentán | 2,5- dioxahexán 1,2-dimetoxyetán | 3-metoxypropán-1,2-diol

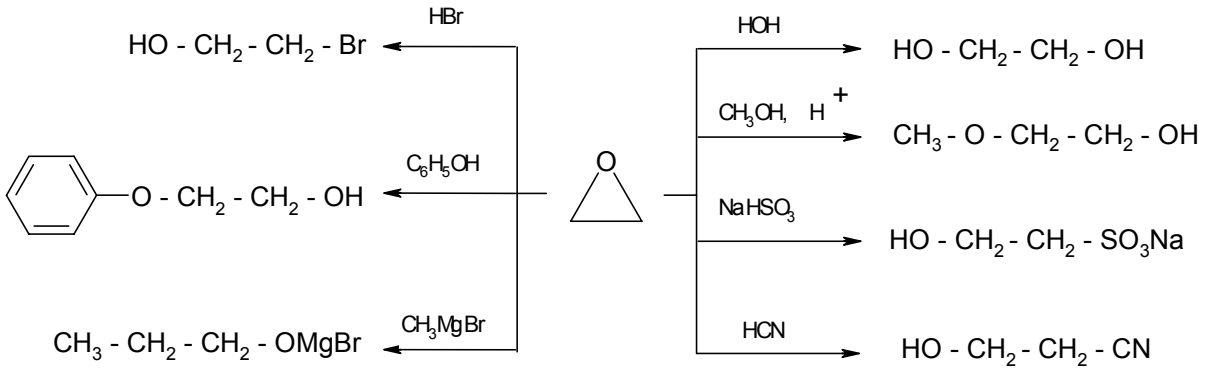
metoxybenzén fenylmetyléter | etoxybenzén etylfenyléter | 2-metoxyfenol



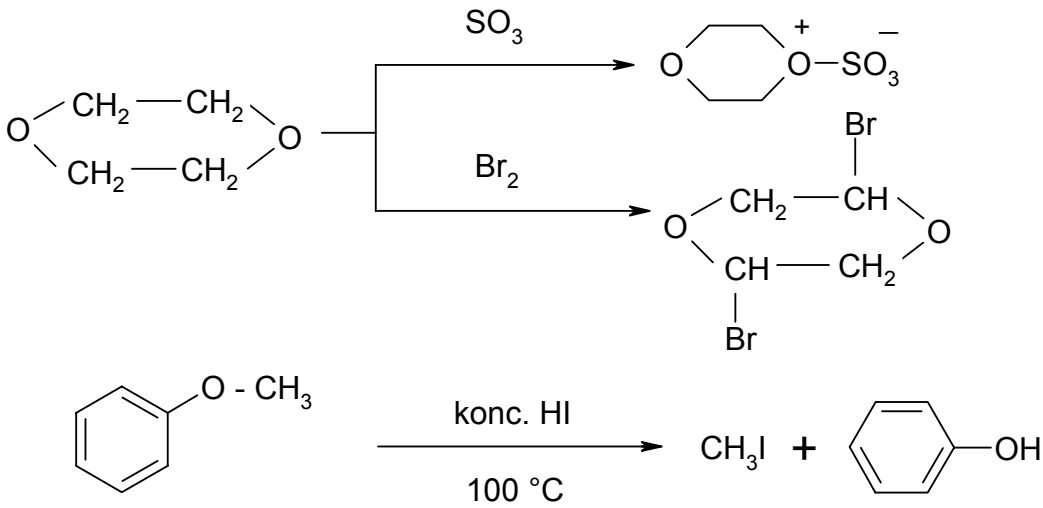
6.3.2



6.3.3

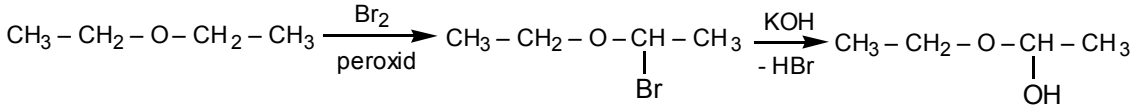


6.3.4

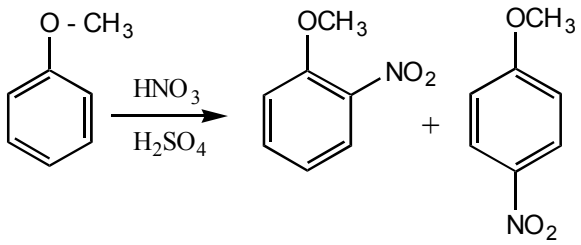


6.3.5

a)



b)



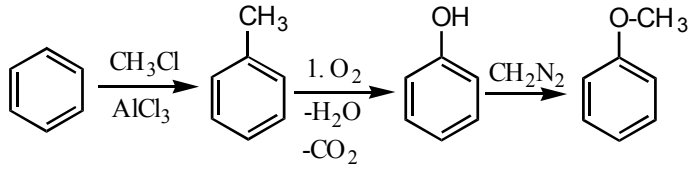
6.3.6 V dôsledku absencie vodíkových väzieb.

6.3.7 Éter je v prípade Grignardových reakcií používaný ako ideálne rozpúšťadlo. Prítomnosť vody alebo alkoholu by spôsobovala rozklad Grignardových činidiel.

6.3.8 Dialyléter poskytuje adičné reakcie s Br_2, diizopropyléter nereaguje. Dietyléter s HI reaguje rozštiepením za vzniku CH_3CH_2I čo je základ Zeisselovej metódy stanovenia etoxylovej skupiny, kým metyljodid s HI nereaguje.

6.3.9

a)



b)

$$I\text{-}CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[-HI]{Al_2O_3} CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3 \rightarrow$$

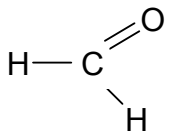
$$\xrightarrow{Na} CH_3 - \underset{\underset{ONa}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[-HI]{CH_3I} CH_3 - \underset{\underset{OCH_3}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3$$

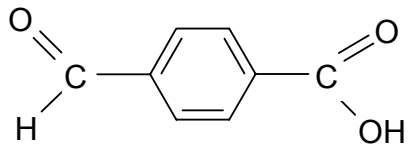
Kapitola 7

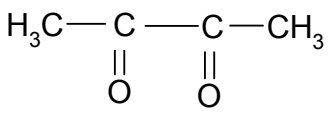
7.1.1 propán-2-ón, acetón, dimetylketón; propanál; but-3-én-1-ál

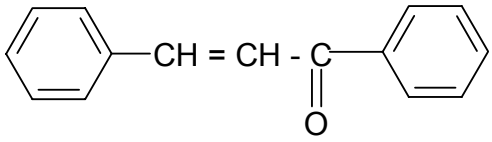
cyklohexanón; benzénkarbaldehyd, benzaldehyd; acetaldehyd, etanál

7.1.2

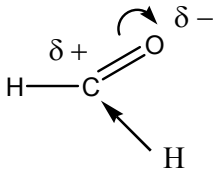
a) 

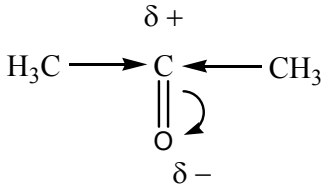
b) 

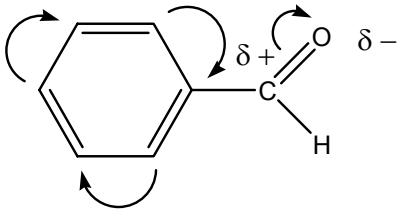
c) 

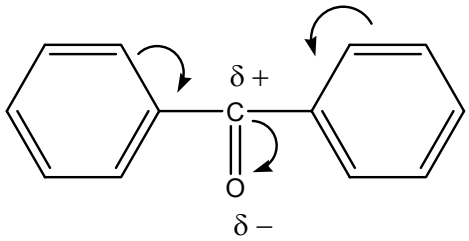
d) 

7.1.3

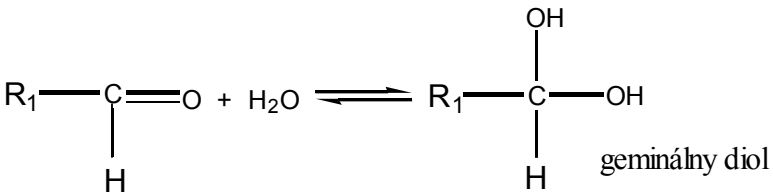
1. 

2. 

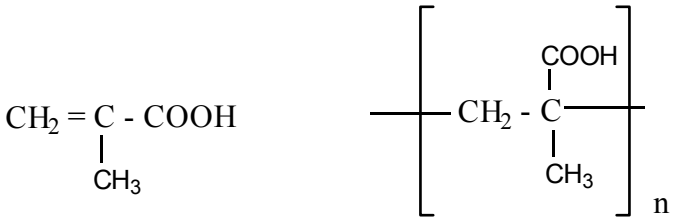
3. 

4. 

7.1.4

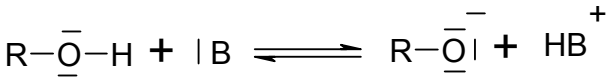


7.1.5



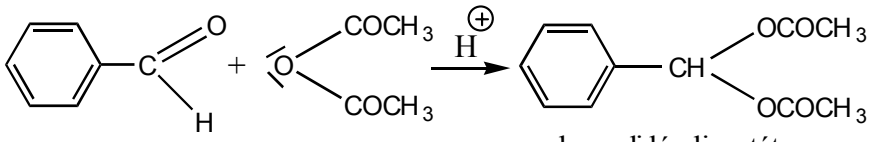
monomér polymér

7.1.6 Napr. pri adícii alkoholov:



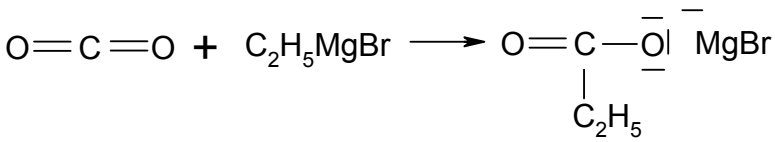
na prípravu silnejšieho nukleofilného činidla

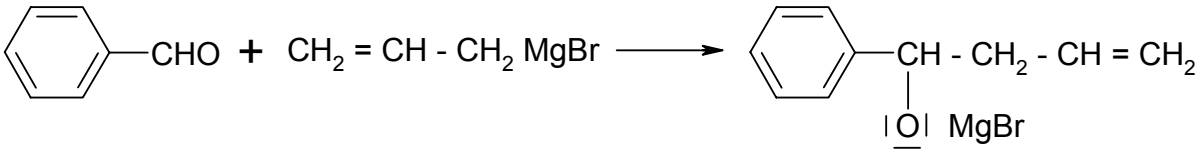
7.1.7



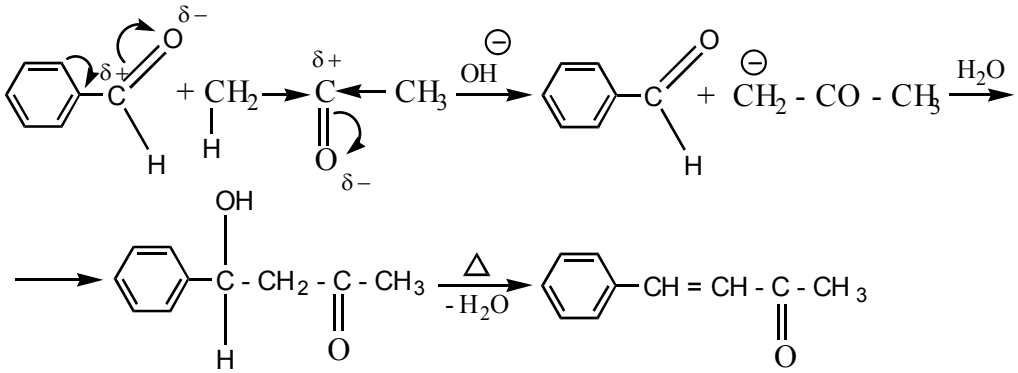
benzylidéndiacetát

7.1.8

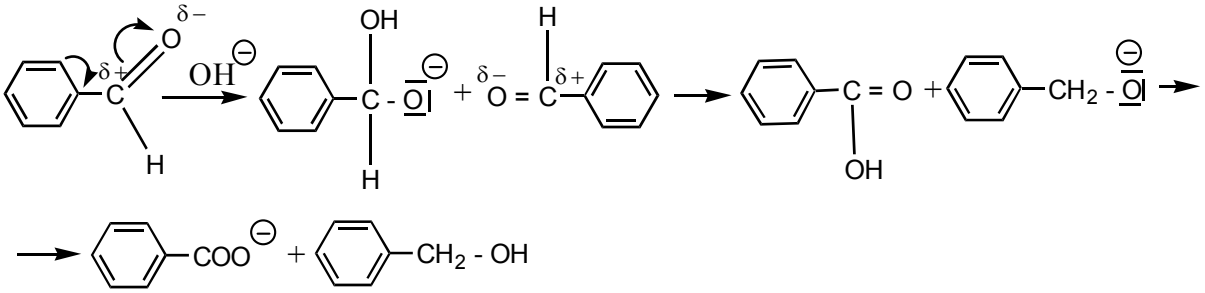




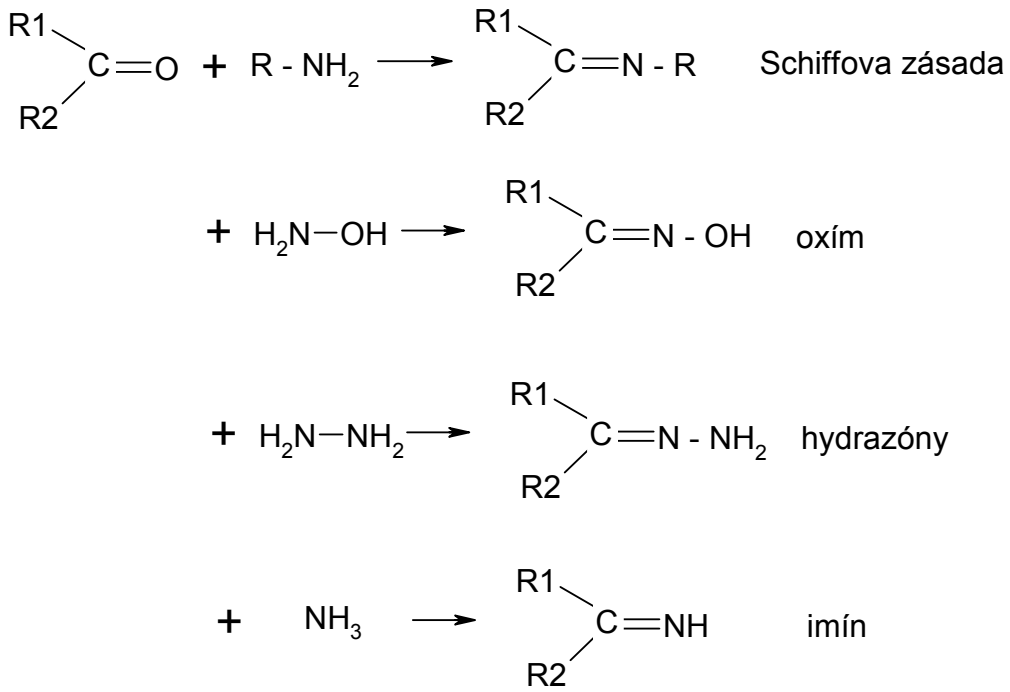
7.1.9



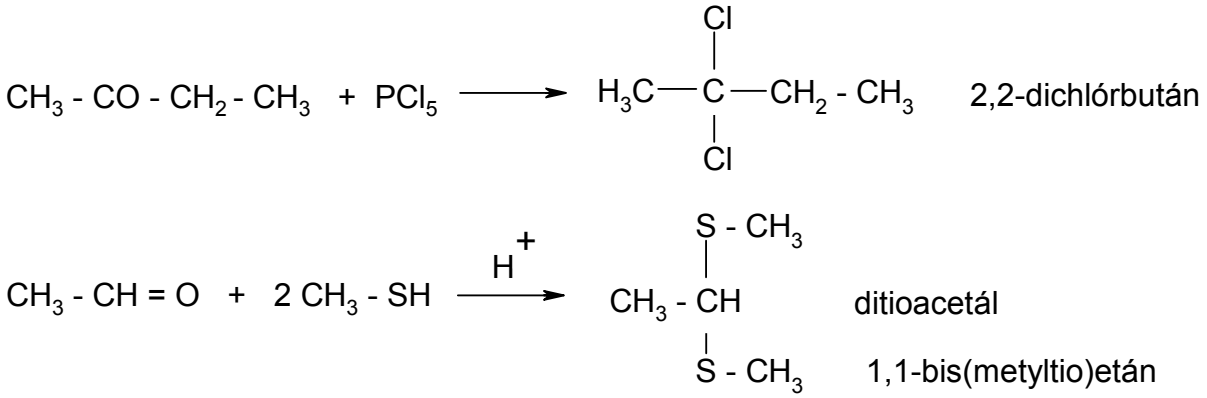
7.1.10



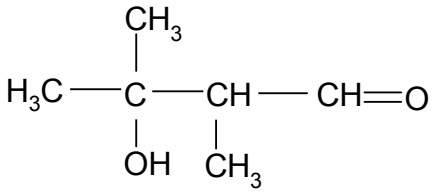
7.1.11



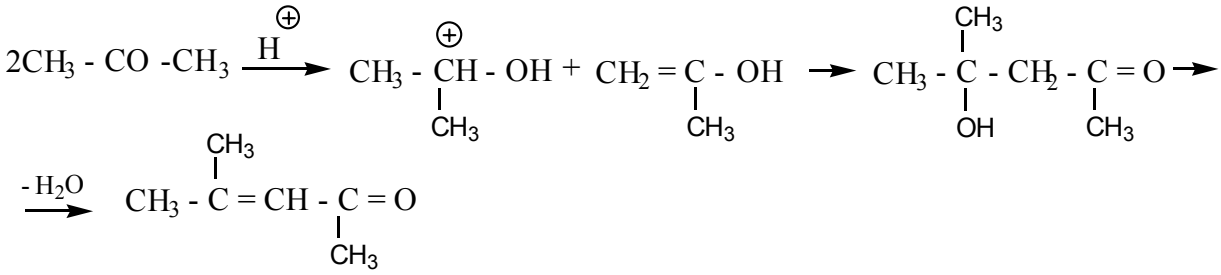
7.1.12



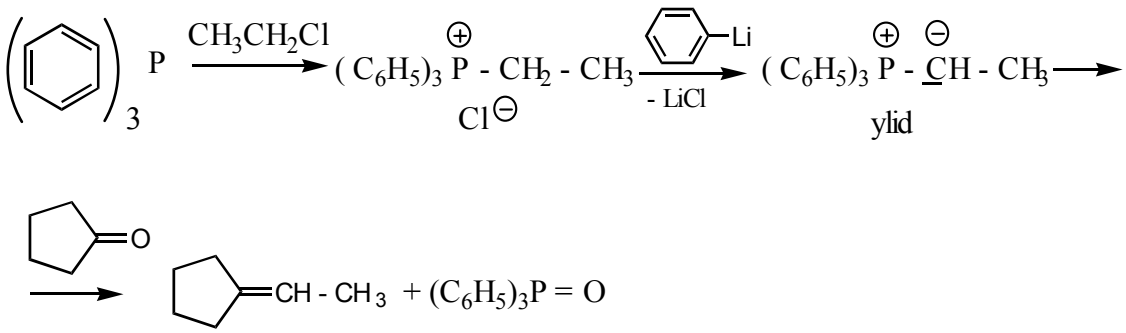
7.1.13



7.1.14



7.1.15

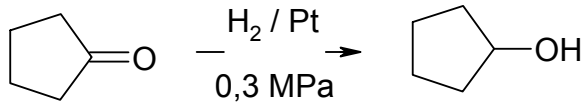


7.1.16 Vznikne skríženou aldolovou kondenzáciou, kde sa využijú všetky kyslé vodíky etanálu v nadbytku metanálu, čím vznikne 2,2-dihydroxymetyl-3-hydroxypropanál, ktorý nemá kyslé vodíky a skríženou Canizzarovou reakciou s metanálom vznikne pentaerytritol.

$$CH_3 - CHO \xrightarrow[HO^-]{3\ CH_2 = O} (HOCH_2)_3C - CHO \xrightarrow[HO^-]{CH_2O} C(CH_2OH)_4$$

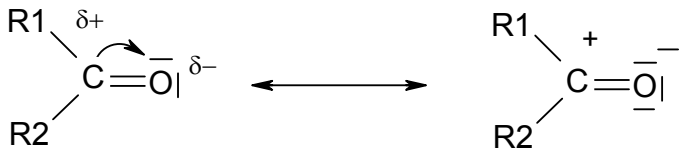
7.1.17

a) $$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO \xrightarrow[H_2SO_4]{NaHg} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$$

b) 

c) $$CH_3 - CH_2 - CHO \xrightarrow{H_2O_2} CH_3 - CH_2 - COOH$$

7.1.18

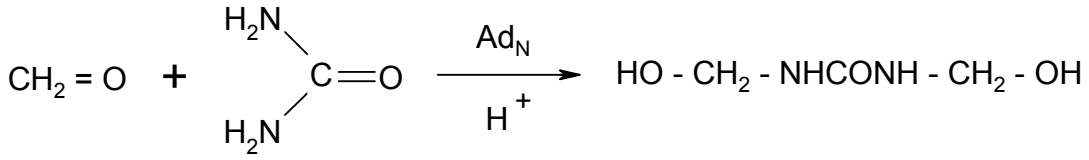


7.1.19 a) formaldehyd
b) acetón

7.1.20 Etanál (ani žiaden aldehyd) netvorí vodíkové väzby, má teda nižšiu teplotu varu ako zodpovedajúci alkohol.

7.1.21 c)

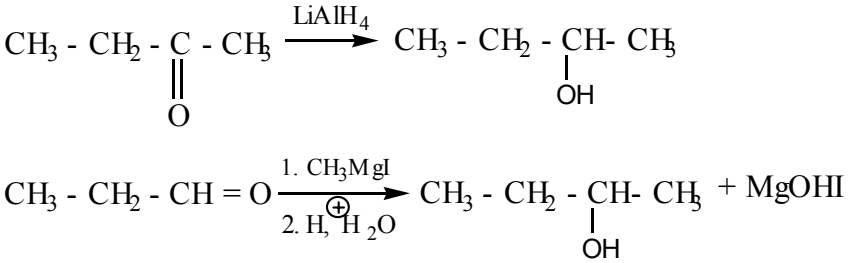
7.1.22



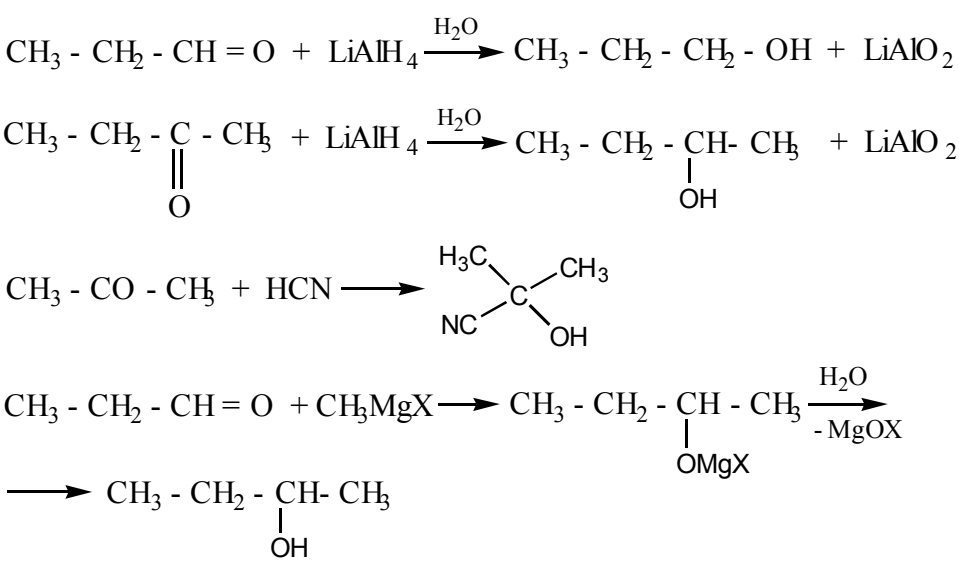
N,N′- dihydroxymetylmočovina

7.1.23 a) c)

7.1.24 Napr.



7.1.25



7.1.26 b) a c)

7.1.27

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH \xrightarrow[Cu]{ox.} CH_3 - CH_2 - CH = O \xrightarrow{NaOH} CH_3 - CH_2 - \underset{OH}{CH} - \underset{CH_3}{CH} - CHO \xrightarrow[-H_2O]{\Delta}$$

$$\longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH = \underset{CH_3}{C} - CHO$$

7.1.28

$$CH_3 - CH = O \xrightarrow[H^{\oplus}]{CH_3 - OH} \left[CH_3 - \overset{\oplus}{C}H - OH\right] \longrightarrow \left[\begin{array}{l} H_3C - \overset{\oplus}{O} - H \\ \quad\quad | \\ CH_3 - CH - OH \end{array}\right] \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{-H^{\oplus}} \begin{array}{l} H_3C - O \\ \quad\quad | \\ CH_3 - CH - OH \end{array}$$ 1-metoxyetanol

7.1.29

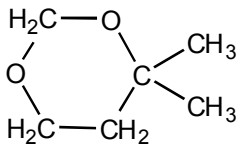
z $CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - CH_2 - CH_3$ a CH_3Cl alebo $(CH_3CH_2)_2CHCl$ a $H_2C = O$

7.1.30 eténál prop-2-én-1-ál 3-fenylprop-2-én-1-ál
ketén akrolein

7.1.31

Prinsova r.:

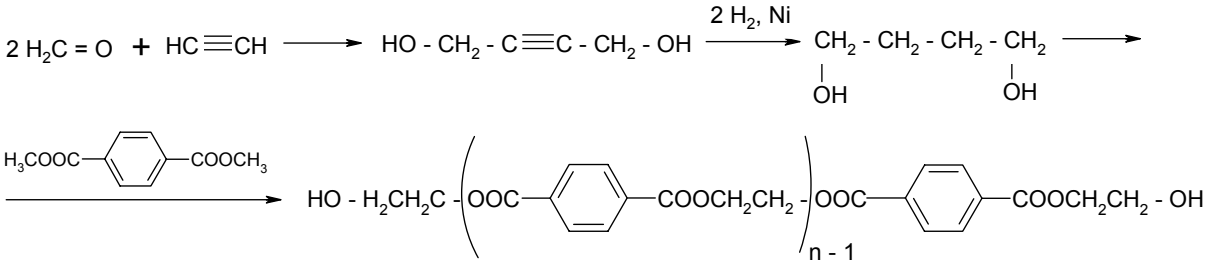
$$CH_3 - \underset{CH_3}{C} = CH_2 + 2\,CH_2 = O \xrightarrow{H^{\oplus}}$$



$$\xrightarrow{\Delta}$$

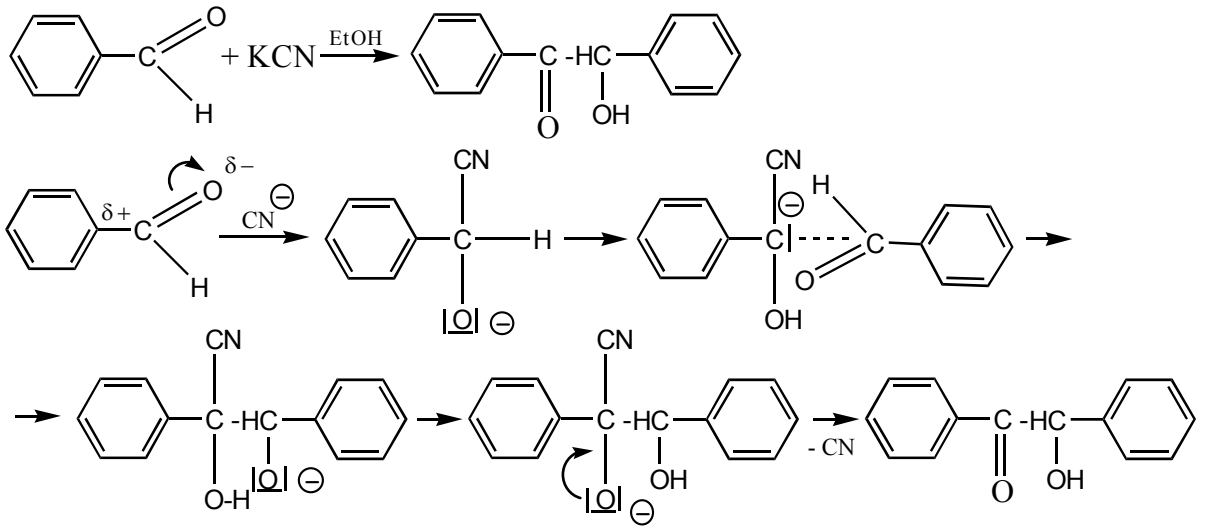
$$\longrightarrow CH_2 = \underset{CH_3}{C} - CH = CH_2 + CH_2 = O + H_2O$$

7.1.32



polyetylméntereftalát (PET)

7.1.33



7.1.34

$$CH_2 = CH - CHO + HCl \longrightarrow Cl - CH_2 - CH_2 - CHO$$

kyslo katalyzovaná Ad_E

Kapitola 8

8.1.1 kyselina 2-etylbut-3-énová

kyselina cyklohexán-1,3-dikarboxylová

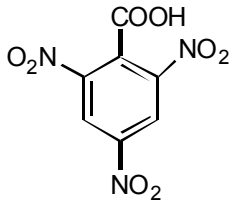
kyselina 4-metylbenzénkarboxylová

kyselina etándiová (šťaveľová)

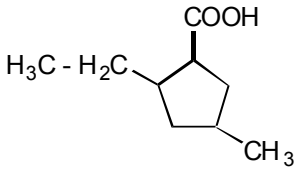
8.1.2

a) $F - CH_2 - COOH$

b)

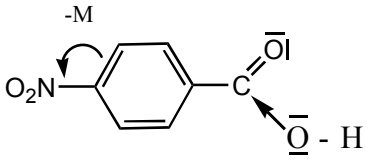


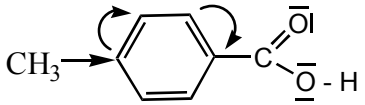
c)



8.1.3 d) Silný vplyv -I efektu fluóru na odštiepenie kyslého vodíka.

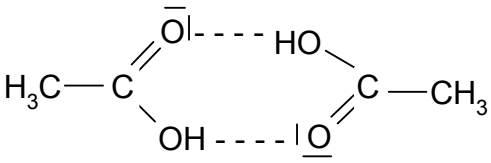
8.1.4



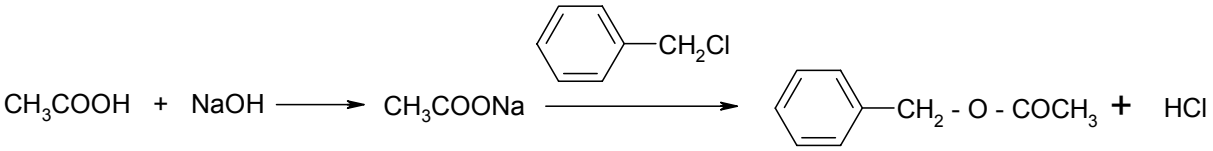


V dôsledku -M efektu $-NO_2$ skupiny je na karboxylovom uhlíku väčšie elektrónové zriedenie a vodík kyseliny 4-nitrobenzénkarboxylovej sa stáva kyslejší.

8.1.5 Vytvárajú, preto sú menej prchavé a majú vyššie teploty varu.

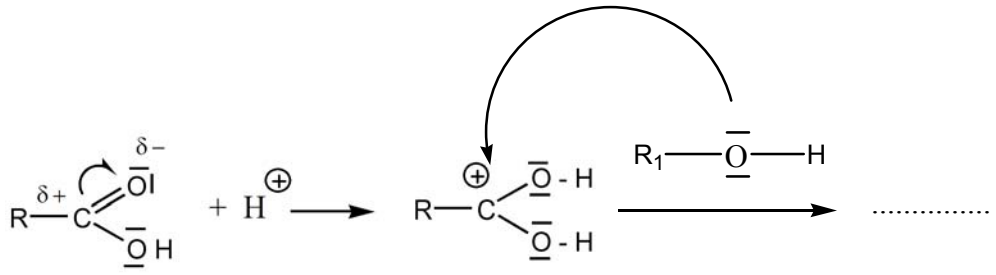


8.1.6



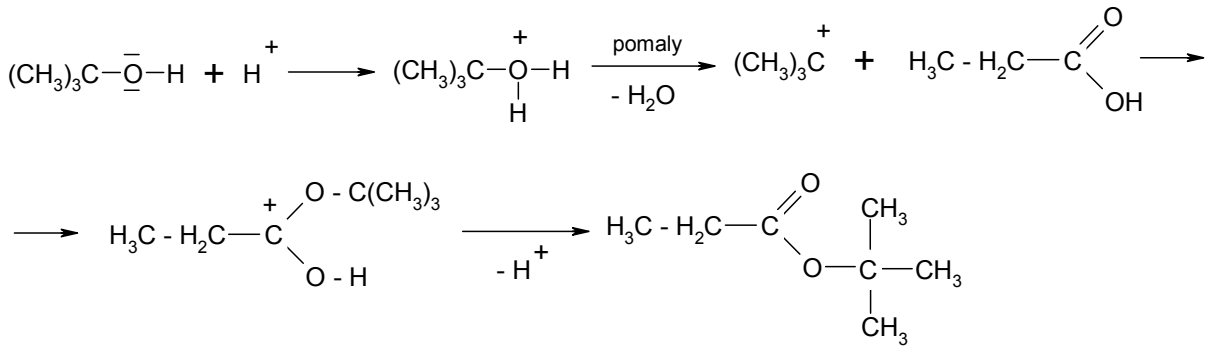
8.1.7 a) d)

8.1.8



8.1.9 Napríklad oddestilovávaním esteru, alebo vody (aj azeotropická destilácia).

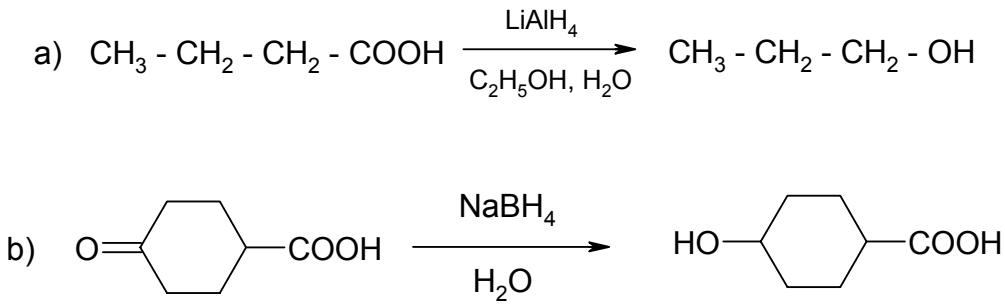
8.1.10



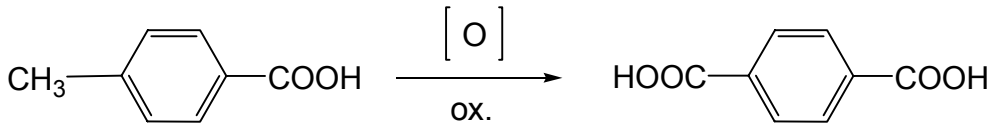
8.1.11

$$2\ KMnO_4 + 5\ C_2H_2O_4 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ MnSO_4 + 10\ CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

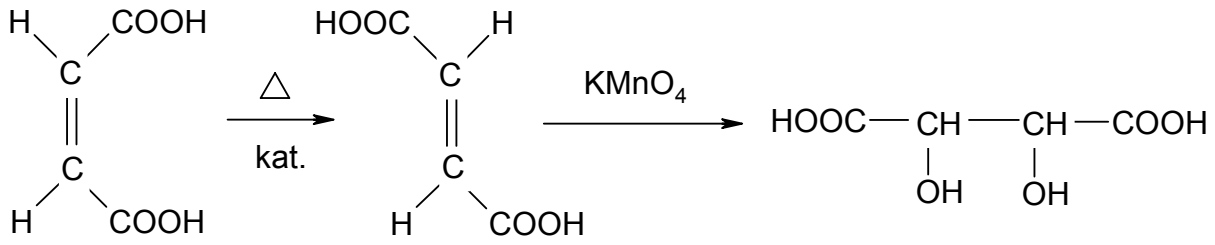
8.1.12



8.1.13

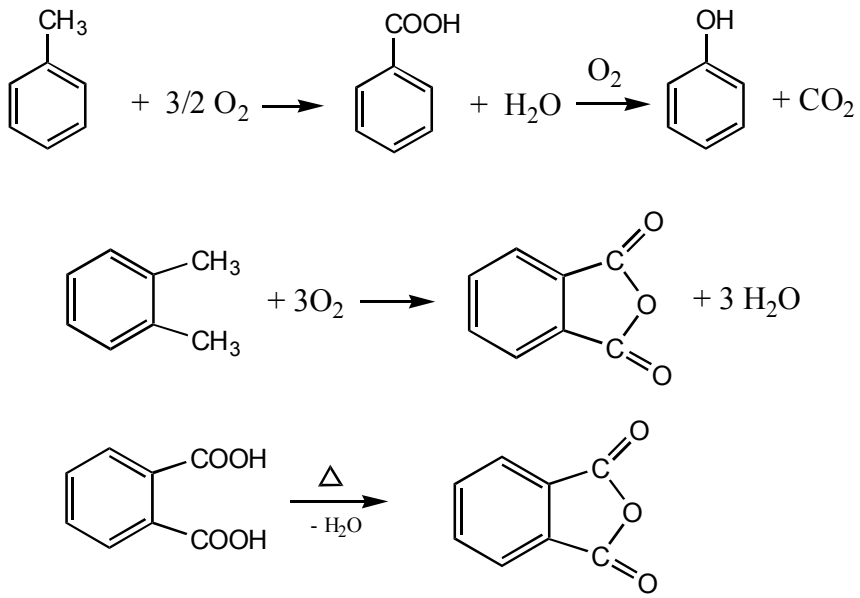


8.1.14

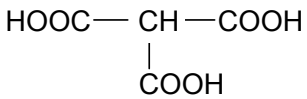


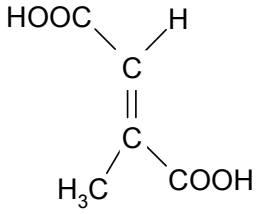
kyselina fumarová

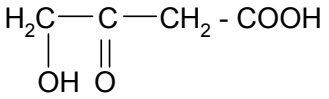
8.1.15



8.1.16

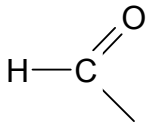
a) 

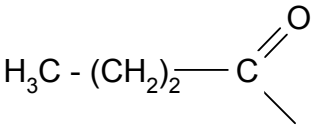
b) 

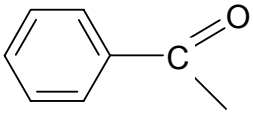
c) 

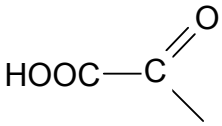
8.1.17 a) kys. benzén-1,2,4-trikarboxylová b) kys. 1,2-cyklohexándikarboxylová
c) kys. hex-3-ín-1,6-diová

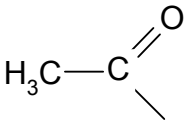
8.1.18

a) 

b) 

c) 

d) 

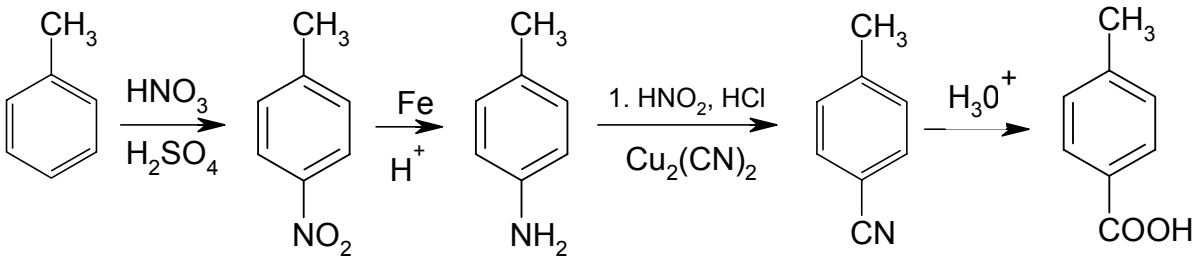
e) 

8.1.19 kys. propiónová, kys. benzoová, kys. o- chlórbenzoová, kys. 2,4 - dinitrobenzoová

8.1.20 K_1(m-metoxybenzoová) K_2(p-metoxybenzoová)

Mezomérnym efektom skupiny *metoxy* sa zvyšuje elektrónové zhustenie v polohách orto a para, čo pôsobí proti disociácii kyseliny v polohe meta sa neprejaví vplyv metoxy skupiny.

8.1.21



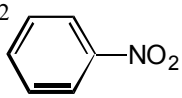
8.1.22 1. krok - NO_2 skupina patrí do m - polohy
posledný krok - produkt je kyselina m - benzéndikarboxylová.

8.1.23 **A** - KCN **B** - NaOH **C** - CH_3 COOH **D** - HOOC - CH_2 - COOH

Kapitola 9

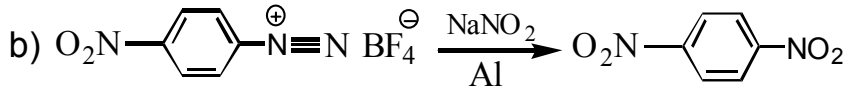
9.1.1

a) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2 + HNO_3 \xrightarrow{425^oC} CH_3\text{-}\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}NO_2 + CH_3\text{-}NO_2$

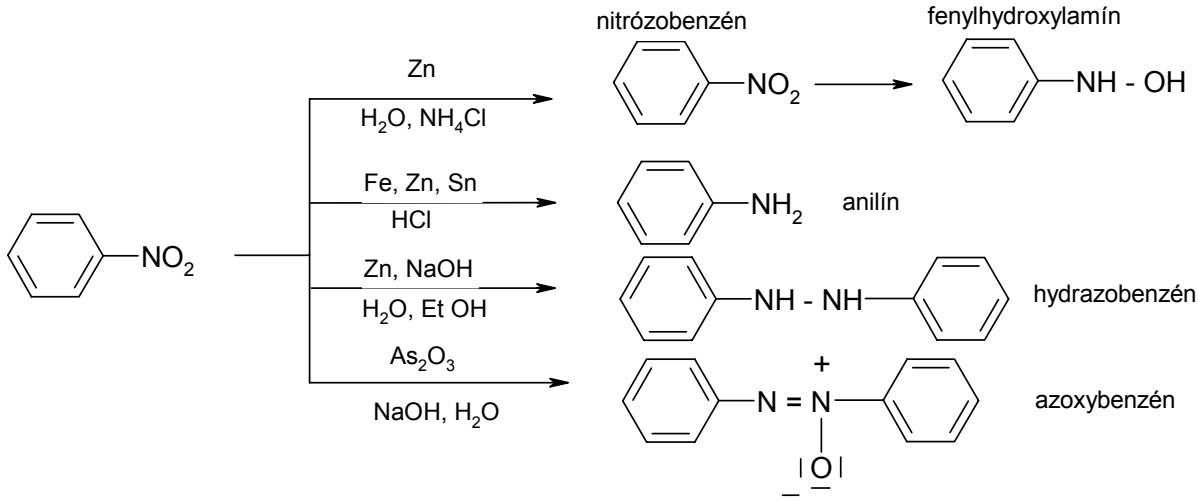
b) $+ HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow$  $+ H_2O$

9.1.2

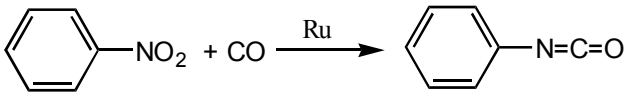
a) $R\text{-}Br + NaNO_2 \longrightarrow R\text{-}NO_2 + NaBr$

b) 

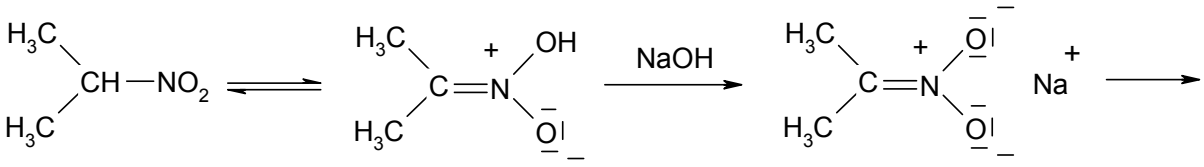
9.1.3

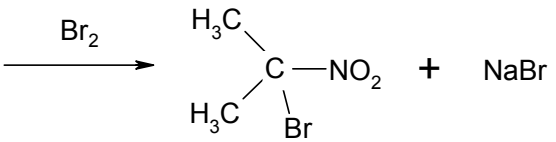


9.1.4



9.1.5



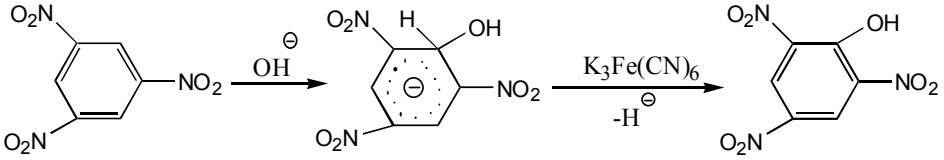


α - brómsubstituovaný nitroalkán (2-bróm-2-nitropropán)

9.1.6

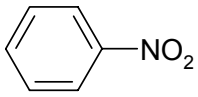
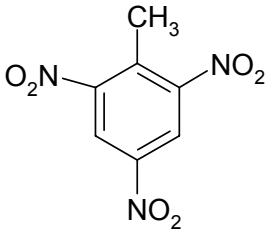
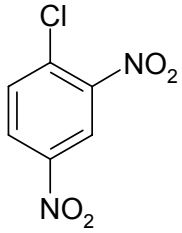
$$CH_3\text{-}NO_2 + 3Cl_2 + 3NaOH + H_2O \longrightarrow CCl_3\text{-}NO_2 + 3NaCl + H_2O$$

9.1.7

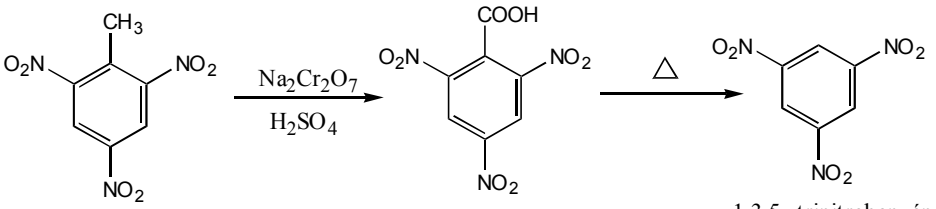


(2,4,6- trinitrofenol)

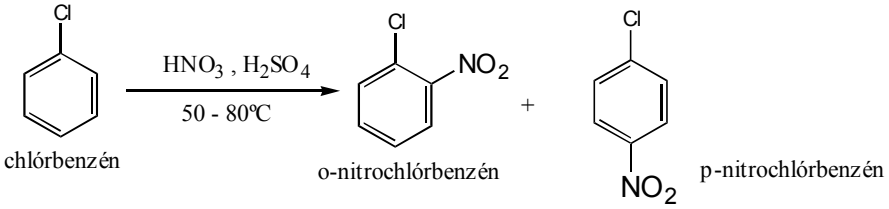
9.1.8

a) $CH_3 - NO_2$ b)  c)  d) 

9.1.9

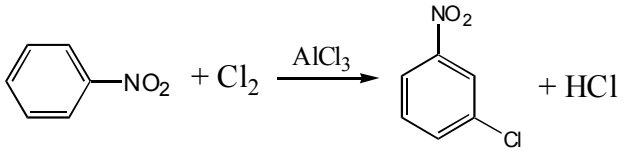


2,4,6-trinitrotoluén kys.2,4,6-trinitrobenzoová 1,3,5- trinitrobenzén



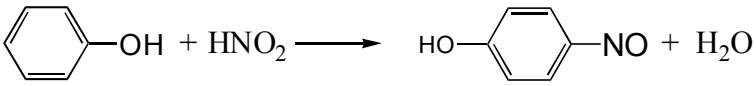
chlórbenzén o-nitrochlórbenzén p-nitrochlórbenzén

9.1.10

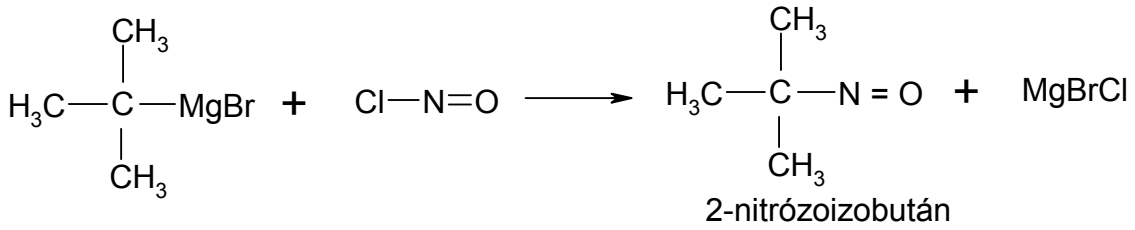


m-chlórnitrobenzén

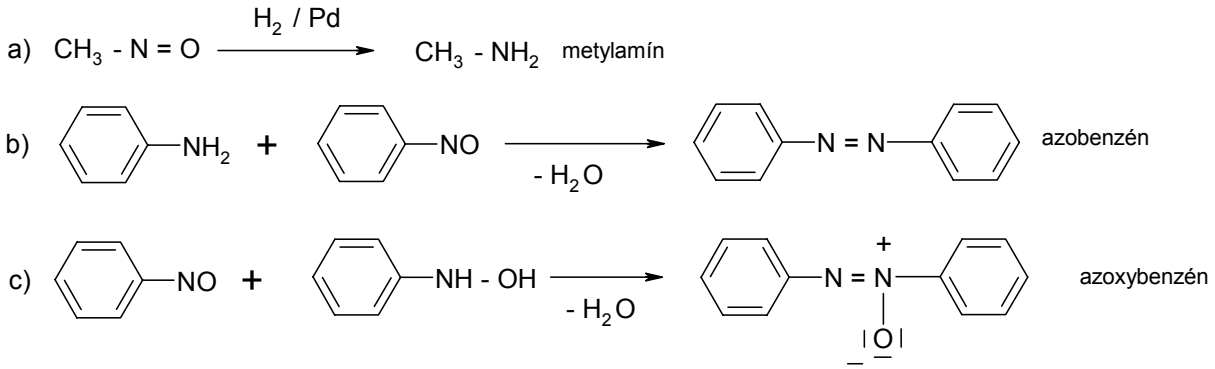
9.2.1



9.2.2

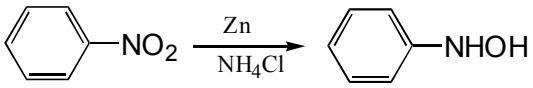


9.2.3

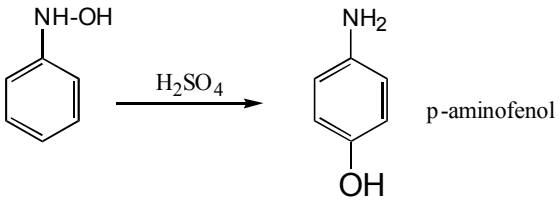


9.3.1

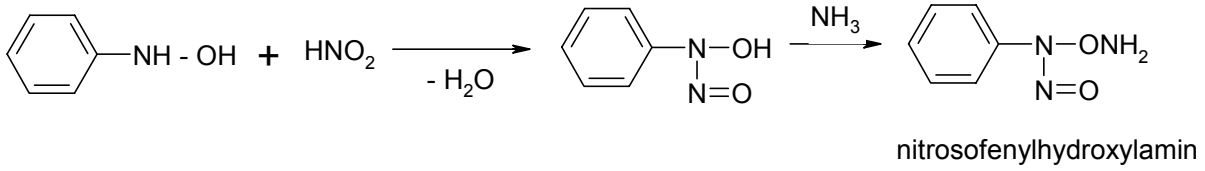
$$CH_3\text{-}NO_2 + 2Zn + 4NH_4Cl \longrightarrow CH_3NHOH + H_2O + 2ZnCl_2 + 4NH_3$$



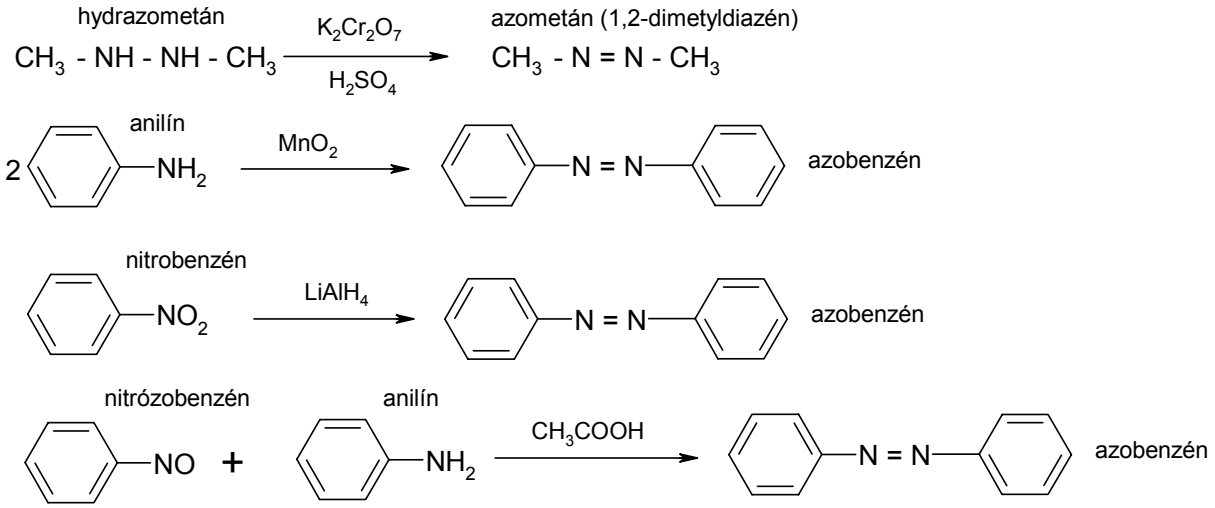
9.3.2



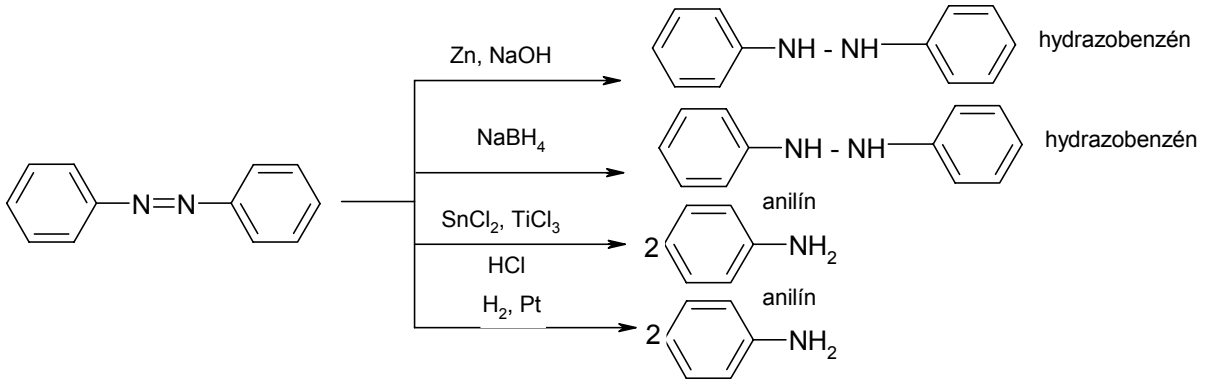
9.3.3



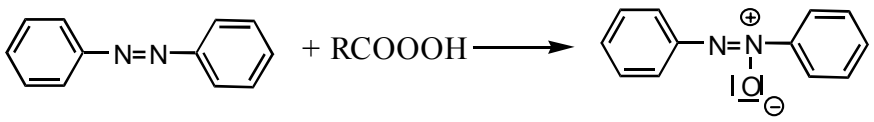
9.4.1



9.4.2

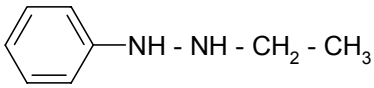


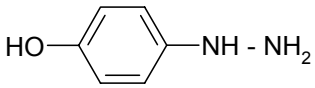
9.4.3

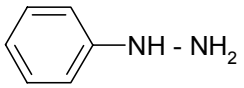


azoxybenzén

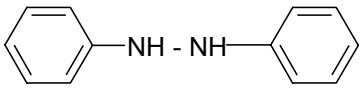
9.5.1

a) 

b) 

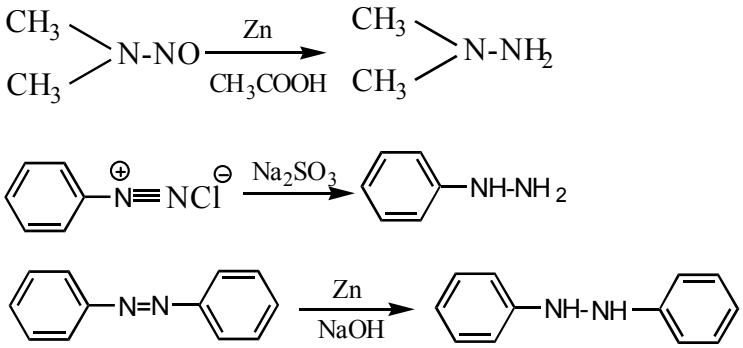
c) 

d) *N,N´*-dimetylhydrazín
1,2-dimetyldiazán

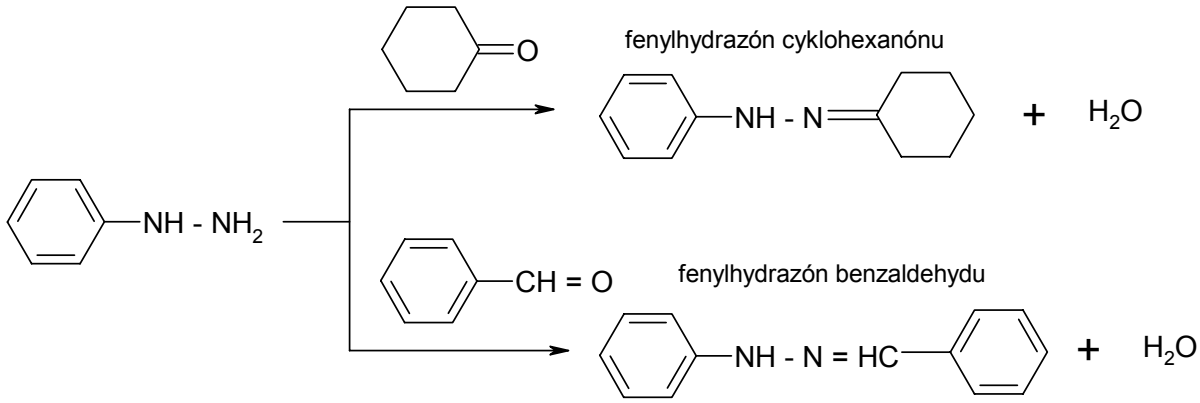
e) 

f) 2-metylacetohydrazid

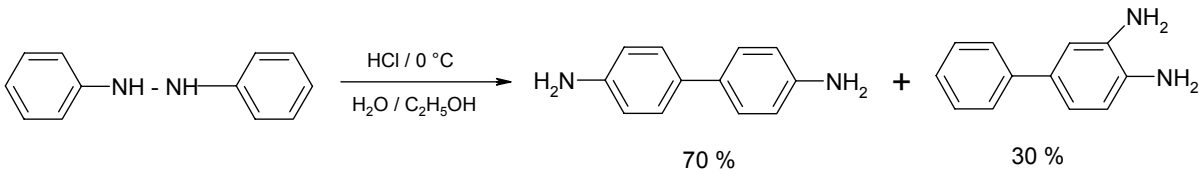
9.5.2



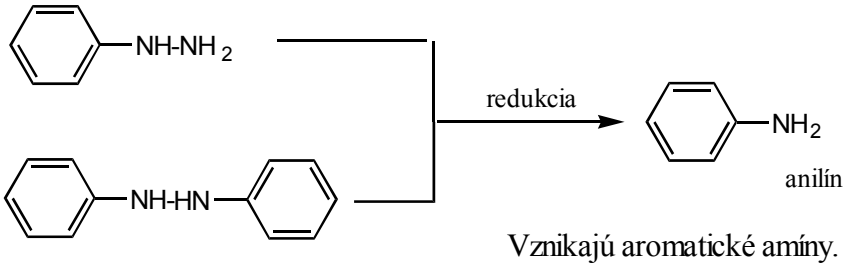
9.5.3



9.5.4

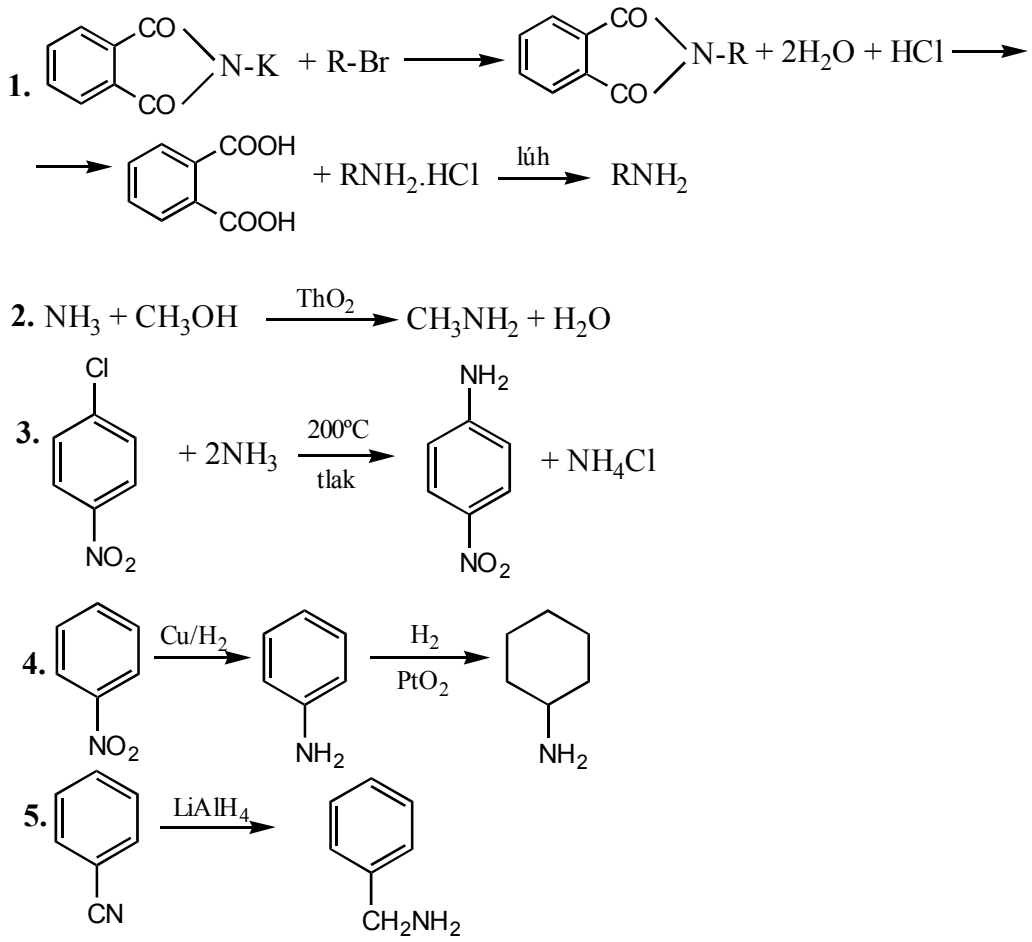


9.5.5



Vznikajú aromatické amíny.

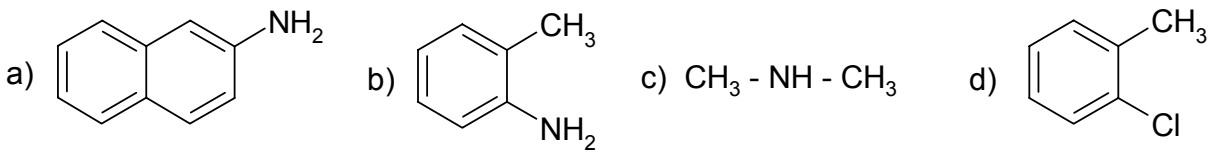
9.6.1



9.6.2 a) anilín b) hexametyléndiamín c) cyklohexylamín

d) difenylamín

9.6.3



9.6.4

$$CH_3\text{-}NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{\oplus}{N}H_3\overset{\ominus}{Cl}$$

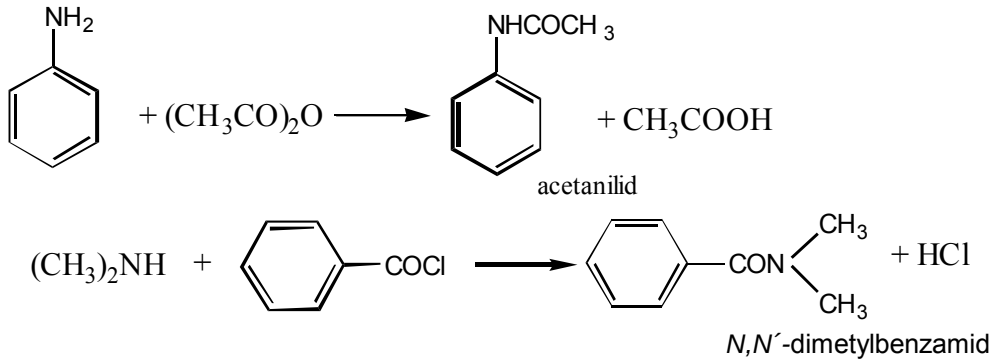
metylamónium chlorid

9.6.5

$$C_2H_5NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} C_2H_5OH + N_2 + H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow[H^{\oplus}]{HNO_2} CH_3CH_2CH_2OH + CH_3\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 + CH_2{=}CH\text{-}CH_3 + H_2O$$

9.6.6

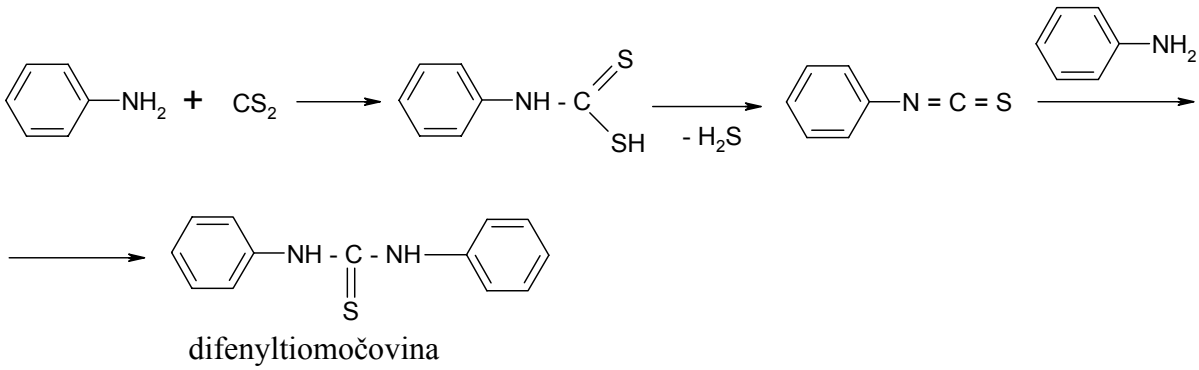


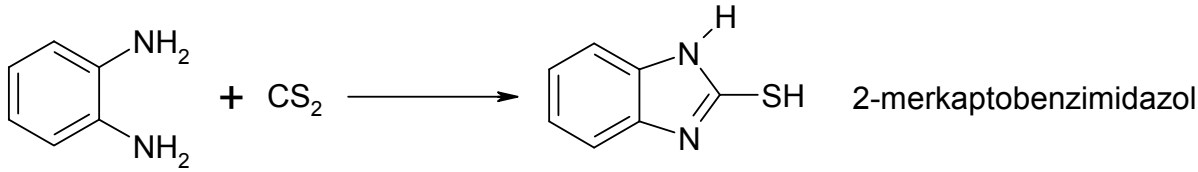
9.6.7

$$R\text{-}NH_2 + CO_2 \longrightarrow R\text{-}NH\text{-}C(=O)OH$$

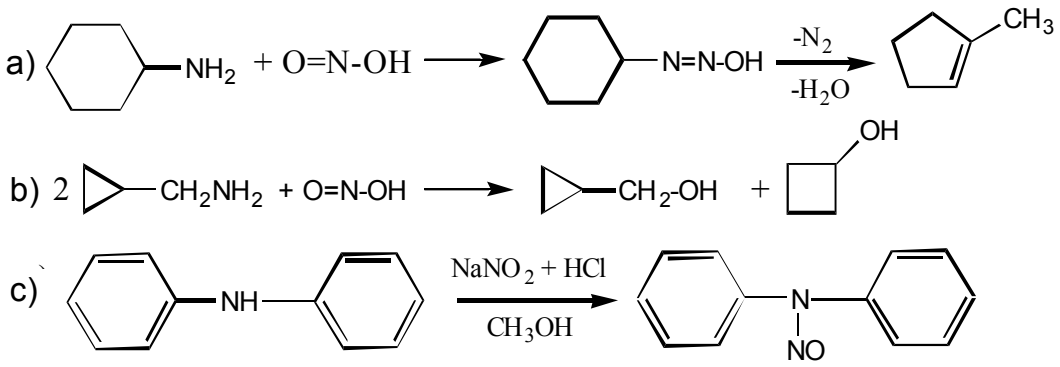
$$R\text{-}NH_2 + CO + 2HCl + PdCl_2 \longrightarrow R\text{-}N{=}C{=}O + 4HCl + Pd$$

9.6.8

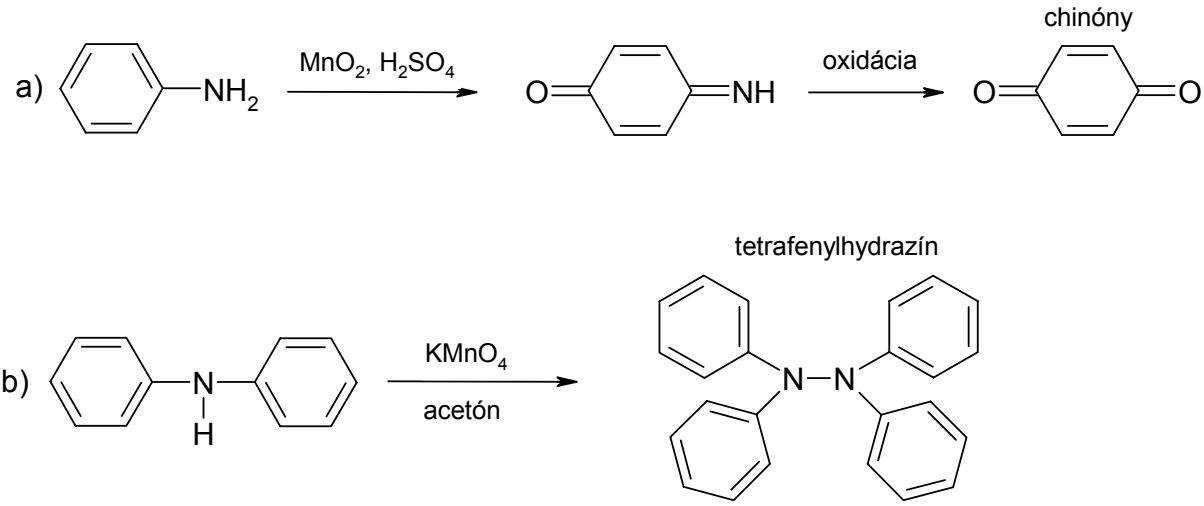




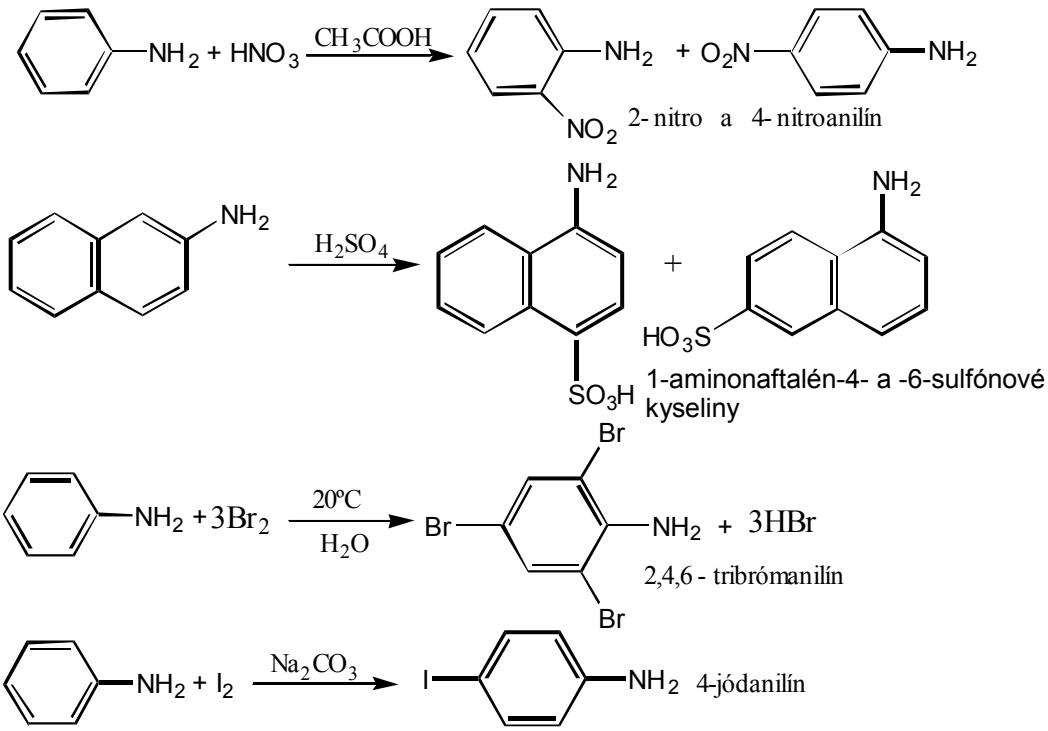
9.6.9



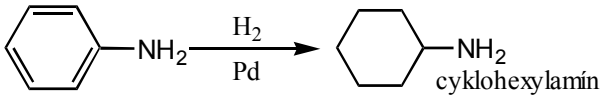
9.6.10



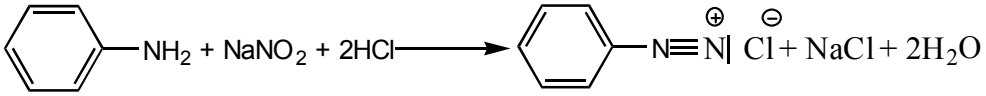
9.6.11



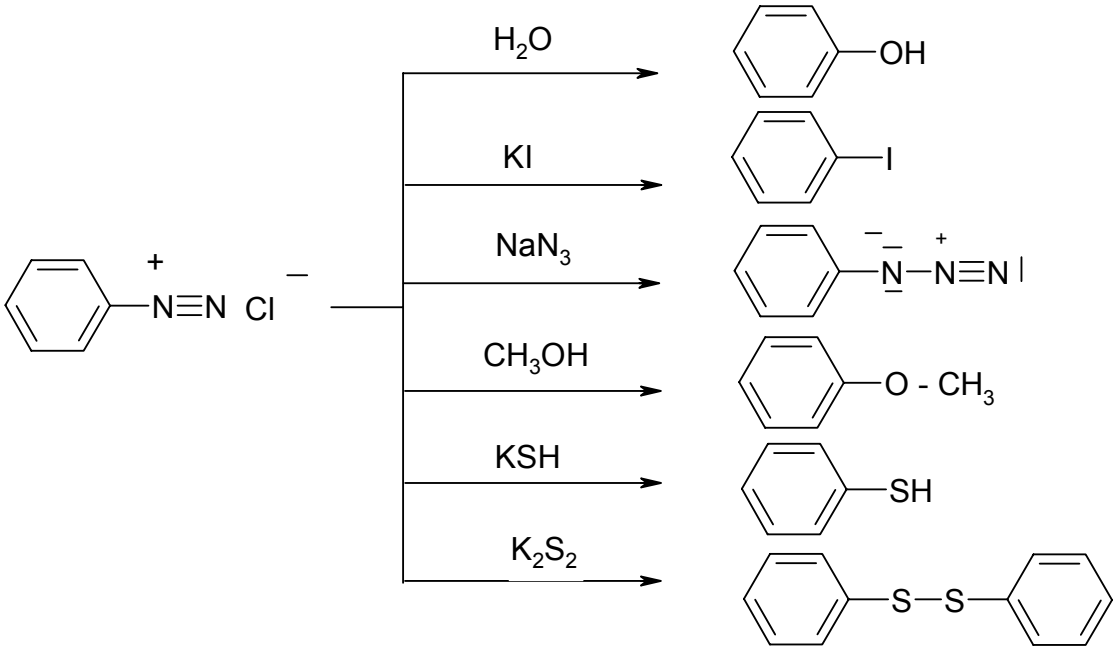
9.6.12



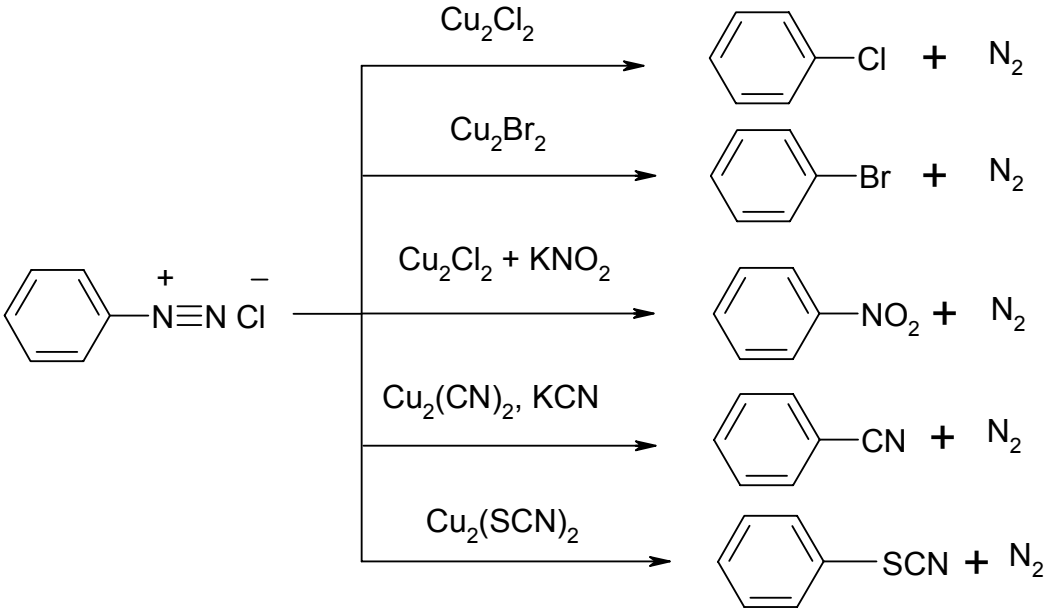
9.7.1



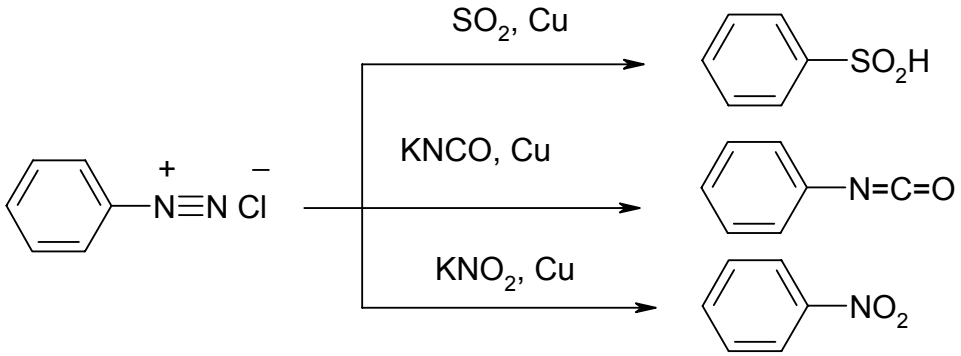
9.7.2



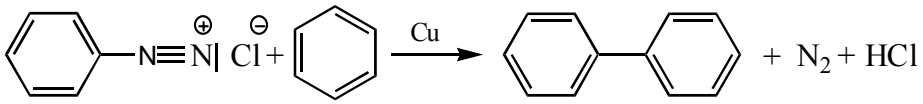
9.7.3



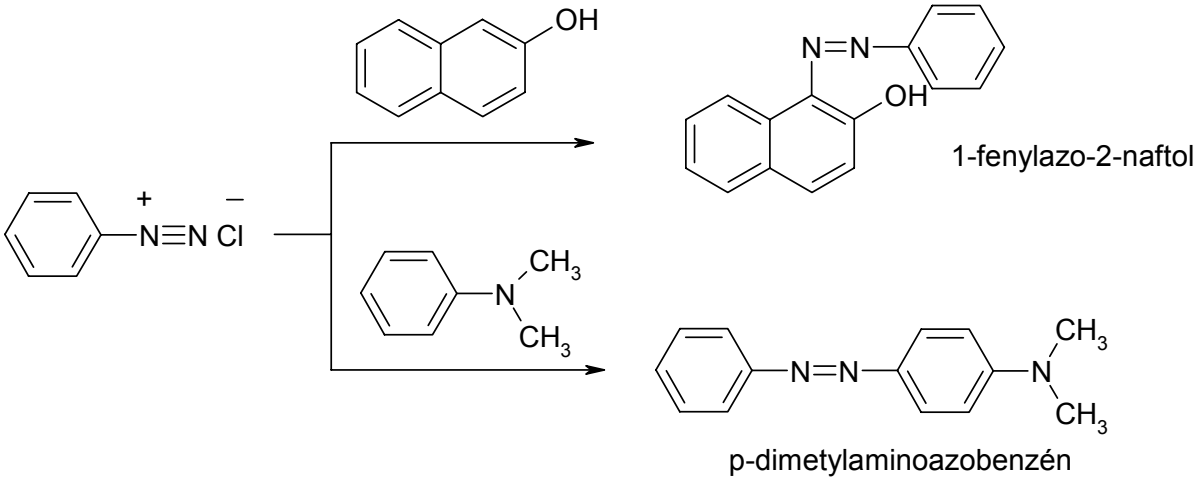
9.7.4



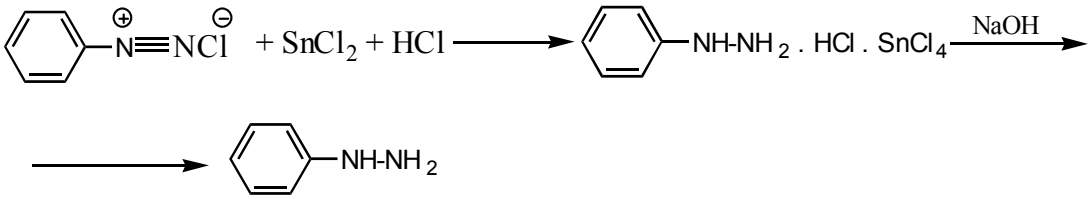
9.7.5



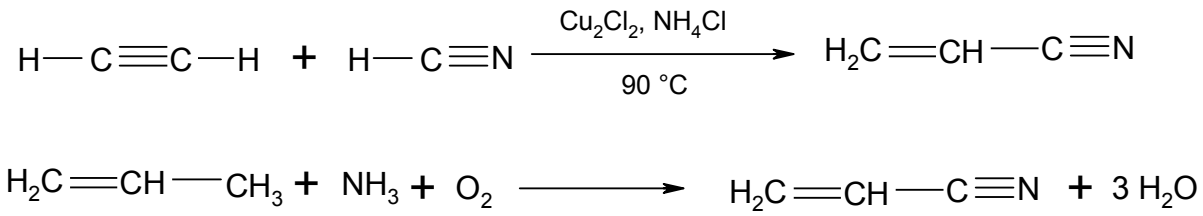
9.7.6



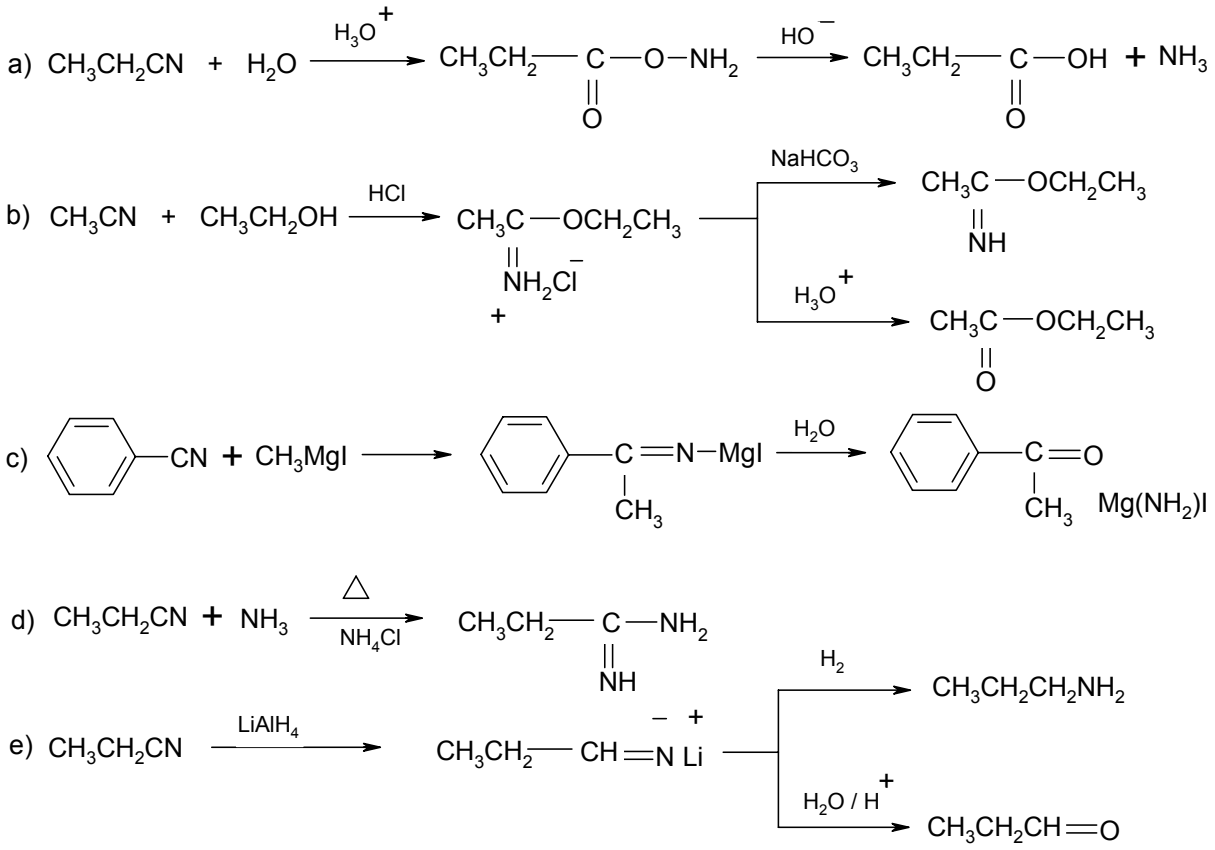
9.7.7



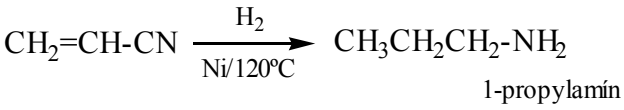
9.8.1


H—C≡C—H + H—C≡N
Cu2Cl2, NH4Cl
90 °C
H2C=CH—C≡N
H2C=CH—CH3 + NH3 + O2
H2C=CH—C≡N + 3 H2O

9.8.2


a) CH3CH2CN + H2O
H3O+
CH3CH2—C(=O)—O—NH2
HO−
CH3CH2—C(=O)—OH + NH3
b) CH3CN + CH3CH2OH
HCl
CH3C(=NH2Cl−)—OCH2CH3 +
NaHCO3
CH3C(=NH)—OCH2CH3
H3O+
CH3C(=O)—OCH2CH3
c) CN + CH3MgI
C(CH3)=N—MgI
H2O
C(CH3)=O
Mg(NH2)I
d) CH3CH2CN + NH3
△
NH4Cl
CH3CH2—C(=NH)—NH2
e) CH3CH2CN
LiAlH4
CH3CH2—CH=N− Li+
H2
CH3CH2CH2NH2
H2O / H+
CH3CH2CH=O

9.8.3

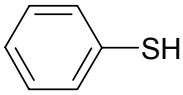

CH2=CH-CN
H2
Ni/120ºC
CH3CH2CH2-NH2
1-propylamín

Kapitola 10

10.1.1

a) $CH_3—CH_2—SH$ b) $HS—CH_2—CH_2—COOH$ c) $CH_3—S—CH_2—CH_2—CH_3$

d) $CH_3—S—CH_2—CH_2—S—CH_2—S—CH_3$ e) f) $CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{S}—CH_3$

g) $H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—SH$ h) 

10.1.2 a) etylmetylsulfid b) fenylmetylsulfid c) alylmetylsulfid d) tiacyklopent-2-én

10.1.3

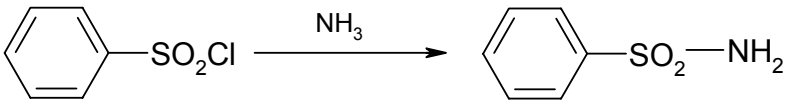
$$CH_3 - CH_2 - S - S - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{Zn + HCl} 2\ CH_3 - CH_2 - SH$$

etántiol

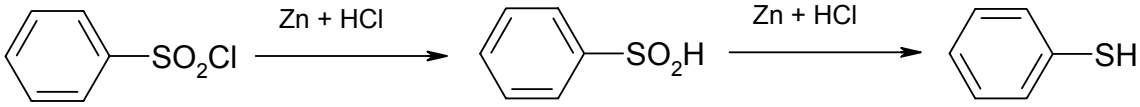
$$CH_3 - CH_2 - S - S - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{Cl_2} 2\ CH_3 - CH_2 - S - Cl$$

etylsulfenylchlorid

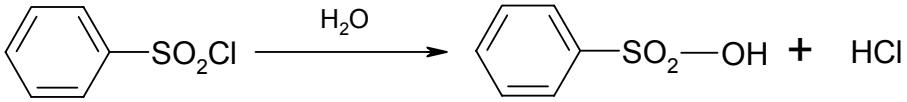
10.1.4

a) 

benzénsulfónamid

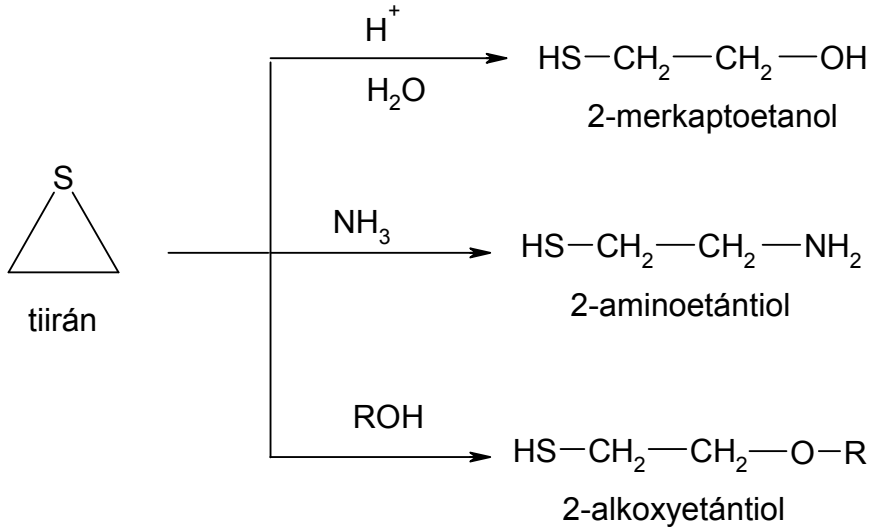
b) 

tiofenol

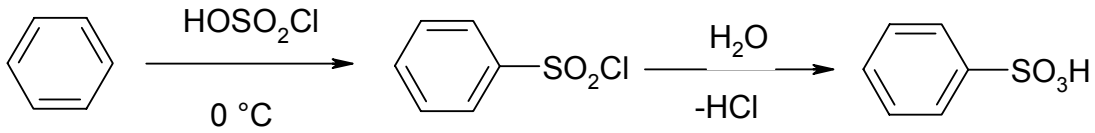
c) 

benzénsulfónová kyselina

10.1.5

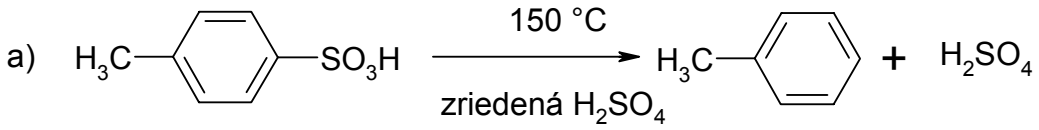


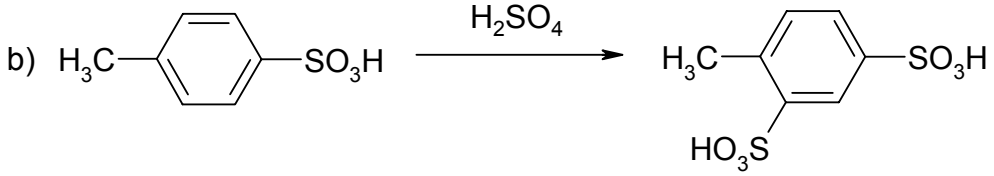
10.1.6



Aby benzénsulfochlorid nemohol reagovať s reakčnou vodou, používa sa nadbytok činidla.

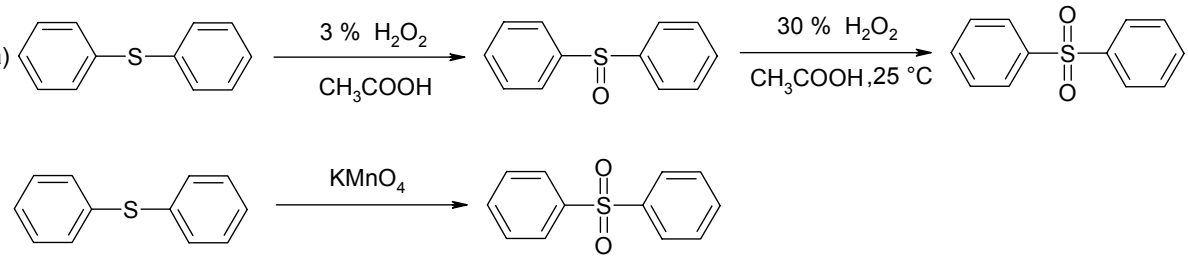
10.1.7



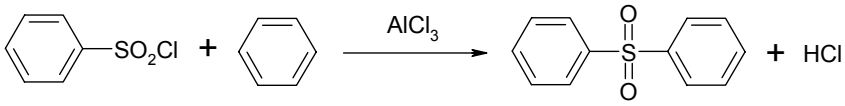


10.1.8

a)


S
3 % H_2O_2
CH_3COOH
S
O
30 % H_2O_2
CH_3COOH,25 °C
O
S
O
S
$KMnO_4$
O
S
O

b)


SO_2Cl
+
$AlCl_3$
O
S
O
+ HCl

Názov: ORGANICKÁ CHÉMIA
Podnázov: Pracovný zošit
Autori: Ing. Petra Skalková, PhD., Doc. Ing. Iva Sroková, CSc.,
Prof. Ing. Vendelín Macho, DrSc., Doc. Ing. Katarína Špirková, PhD.,
RNDr. Viera Mazíková
Vyšlo: október 2009
Strán: 160
Vydanie: prvé
Vydavateľ: Vydavateľstvo Trenčianskej univerzity A. Dubčeka v Trenčíne

ISBN: 978-80-8075-423-5
EAN: 9788080754235