

Organická chemie 2

Anotace

Organická chemie je zaměřena na sloučeniny uhlíku, jejich klasifikaci, názvosloví, strukturu a vlastnosti, jejich použití v praxi. Obsahem druhé části je chemie kyslíkatých derivátů uhlovodíků, dusíkatých derivátů uhlovodíků a sírných derivátů uhlovodíků, dále chemie organoprvkových a organokovových sloučenin. Problematiku organické chemie uzavírá tematický celek, věnovaný heterocyklickým sloučeninám.

Cíle

Osvojení si základních poznatků o struktuře a vlastnostech organických sloučenin s perspektivou jejich praktického využití (příprava a reakce organických sloučenin, organická technologie, ekologie a toxikologie organických sloučenin, využití poznatků v dalších oborech, např. biochemii, molekulární biologii).

Osnova předmětu

1. Karboxylové kyseliny, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu karboxylových kyselin, mechanismy reakcí karboxylových kyselin, praktické aplikace, toxikologie karboxylových kyselin.
2. Substituční deriváty karboxylových kyselin, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu substitučních derivátů karboxylových kyselin, mechanismy reakcí substitučních derivátů karboxylových kyselin, praktické aplikace, toxikologie substitučních derivátů karboxylových kyselin.
3. Funkční deriváty karboxylových kyselin, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu funkčních derivátů karboxylových kyselin, mechanismy reakcí funkčních derivátů karboxylových kyselin, praktické aplikace, toxikologie funkčních derivátů karboxylových kyselin.
4. Funkční deriváty kyseliny uhličitě, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu funkčních derivátů kyseliny uhličitě, mechanismy reakcí funkčních derivátů kyseliny uhličitě, praktické aplikace, toxikologie funkčních derivátů kyseliny uhličitě.
5. Nitrosloučeniny, nitrososloučeniny, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu nitrosloučenin a nitrososloučenin, mechanismy reakcí nitrosloučenin a nitrososloučenin, praktické aplikace, toxikologie nitrosloučenin a nitrososloučenin.
6. Aminy, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu aminů, mechanismy reakcí aminů praktické aplikace, toxikologie aminů.
7. Hydraziny, hydroxylaminy, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu hydrazinů a hydroxylaminů, mechanismy reakcí hydrazinů a hydroxylaminů, praktické aplikace, toxikologie hydrazinů a hydroxylaminů.
8. Diazoniové soli, azosloučeniny, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu diazoniových solí a azosloučenin, mechanismy reakcí diazoniových solí a azosloučenin, praktické aplikace, toxikologie diazoniových solí a azosloučenin.
9. Organické sloučeniny síry, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu, organických sloučenin síry, mechanismy reakcí organických sloučenin síry, praktické aplikace, toxikologie organických sloučenin síry.
10. Organické sloučeniny fosforu a křemíku, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu, organických sloučenin fosforu a křemíku, mechanismy reakcí organických sloučenin fosforu a křemíku, praktické aplikace, toxikologie organických sloučenin fosforu a křemíku.

11. Organokovové sloučeniny, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu organokovových sloučenin, mechanismy reakcí organokovových sloučenin, praktické aplikace, toxikologie organokovových sloučenin.
12. Heterocyklické sloučeniny a jejich charakteristika, klasifikace heterocyklických sloučenin, příklady, heterocyklické sloučeniny v systému organických sloučenin, názvosloví heterocyklických sloučenin.
13. Heterocyklické sloučeniny kyslíku a síry, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu heterocyklických sloučenin kyslíku a síry, mechanismy reakcí heterocyklických sloučenin kyslíku a síry, praktické aplikace, toxikologie heterocyklických sloučenin kyslíku a síry.
14. Heterocyklické sloučeniny dusíku, příprava a reakce, vliv struktury na reaktivitu heterocyklických sloučenin dusíku, mechanismy reakcí heterocyklických sloučenin dusíku, praktické aplikace, toxikologie heterocyklických sloučenin dusíku.

Literatura

- McMURRY, J.: Organická chemie. Brno - Praha: VUT - VŠChT, 2007
ČERVINKA, O., DĚDEK, V., FERLES, M.: Organická chemie. Praha: SNTL, 1980
ČERVINKA, O., DOLEŽAL, S., DUDEK, V., FÁBRYOVÁ, A., HUB, L.: Mechanismy organických reakcí. Praha: SNTL, 1986
HRNČIAR, P.: Organická chémia. Bratislava: SPN, 1982
PACÁK, J.: Stručné základy organické chemie. Praha: SNTL, 1978
PACÁK, J.: Jak porozumět organické chemii. Praha: Karolinum, 1997
LIŠKA, F.: Konstituce, konfigurace a konformace v názvech organických sloučenin. Praha: VŠChT, 2008
KOLÁŘ, K., KODÍČEK, M., POSPÍŠIL, J.: Chemie II (organická a biochemie) pro gymnázia. Praha: SPN, 2005
BLAŽEK, J., FLEMR, V., KOLÁŘ, K., LIŠKA, F., ZEMÁNEK, F.: Přehled chemického názvosloví. Praha: SPN, 2004

Ukončení předmětu

Předmět je zakončen zkouškou*, která se skládá z ústní části a písemné části (test – min. 50% úspěšnost). Seminář je zakončen zápočtem (písemný test- úspěšnost min. 50%).

*Zkouška je zaměřena na učivo organické chemie v celém rozsahu.

Návrhy na zkumavkové experimenty z organické chemie doplňující témata přednášek

1) Rozpustnost alkanů

Je porovnávána rozpustnost hexanu a parafinu ve vodě, ethanolu, diethyletheru, acetonu a octanu ethylnatém. Výsledky experimentu ukazují na vliv struktury alkanů a rozpouštědla na rozpustnost. Výsledky testů rozpustnosti jsou vysvětlovány působením tzv. slabých interakcí.

2) Teplota tání arenů

U vybraných arenů (naftalen, anthracen) je změřena teplota tání. Její hodnota je porovnávána s teplotou tání různých anorganických a organických sloučenin (chlorid sodný, azobenzen aj.). Hodnoty teploty tání jsou ve vztahu k typu vazeb ve sloučeninách, k jejich struktuře.

3) Důkaz uhlíku a vodíku v organických sloučeninách

Ve vybraných sloučeninách (glukosa, sacharosa aj.) je dokázána přítomnost uhlíku a vodíku na základě jejich oxidace působením oxidu měďnatého. Při oxidaci organické sloučeniny vzniká oxid uhličitý, který reaguje s hydroxidem vápenatým na uhličitán vápenatý (důkaz uhlíku). Dalším produktem je voda, která interaguje s bezvodým síranem měďnatým za vzniku pentahydrátu síranu měďnatého - bílý prášek modrá (důkaz vodíku).

4) Důkaz dvojné vazby v alkenech

Důkaz dvojné vazby v alkenech (ethen, cyklohexen aj.) je založen na odbarvení roztoku bromu v důsledku jeho adice na dvojnou vazbu alkenů.

5) Důkaz aminoskupiny v molekule anilinu

Aromatické aminy, mezi které anilin náleží, jsou vhodnými modelovými látkami pro prezentaci důkazu aminoskupiny. Poskytují řadu reakcí, při kterých vznikají barevné produkty. Příkladem může být reakce anilinu se 4 - dimethylaminobenzaldehydem (Ehrlichovo činidlo), kdy vzniká žlutý imin (bezilidenanilin). Jiný důkaz je založen na diazotační reakci anilinu a následné kopulační reakci s 2 - naftolem v alkalickém prostředí, při které vzniká červený produkt (1 - fenylazo - 2 - naftol). Některé reakce jsou založeny na vzniku produktů nepříjemného zápachu. Při reakci anilinu s chloroformem v přítomnosti silné zásady vzniká isonitril, kterýje tímto způsobem identifikovatelný již v malém množství.

6) Reakce alkenů s bromem

Brom reaguje s cyklohexenem za vzniku 1,2 - dibromcyklohexanu. Reakci doprovází odbarvení roztoku bromu. Přítomnost bromu v reakčním produktu lze dokázat reakcí s alkoholickým roztokem dusičnanu stříbrného. Vzniká bílá sraženina bromidu stříbrného, která postupně šedne až černá.

7) Reakce alkynů s bromem

Ethyn, připravený např. hydrolyzou karbidu vápníku odbarvuje roztok bromu. Dochází k adici bromu na trojnou vazbu alkynů. V produktu je možné brom dokázat reakcí s alkoholickým roztokem dusičnanu stříbrného (bílá sraženina).

8) Reakce arenů s bromem

Benzen s bromem za laboratorních podmínek nereaguje ani po zahřátí reakční směsi. Po dodání bezvodého bromidu hlinitého a zahřátí se reakční směs odbarvuje. O tom, že neprobíhá adice, ale substituční reakce je možné se přesvědčit univerzálním pH papírkem, kterým lze prokázat únik bromovodíku z reakční směsi (zčervenání). Přítomnost bromu v produktu lze prokázat např. Beilsteinovým testem. Reakci je vhodné provést s jinými areny např. toluenem, naftalenem a anthracenem a jednotlivé reakce porovnat.

9) Oxidace arenů

Benzen při zahřívání s vodným roztokem manganistanu draselného nereaguje. Toluén reaguje za vzniku kyseliny benzoové. Naftalen se oxiduje manganistanem draselným v prostředí kyseliny sírové na kyselinu ftalovou. Oba produkty se po ochlazení vylučují z roztoku ve formě bílých krystalů, které lze identifikovat pomocí teploty tání.

10) Reakce halogenderivátů uhlovodíků s hydroxidem sodným

Při zahřívání bynzylochloridu s vodným roztokem hydroxidu sodného vzniká benzylalkohol a chlorid sodný. Přítomnost chloridu sodného v reakční směsi lze prokázat po okyselení vodným roztokem dusičnanu stříbrného (bílá sraženina chloridu stříbrného). Benzylalkohol lze dokázat xantogenátovou reakcí, produkt této reakce vykazuje žluté zbarvení.

11) Rozpustnost alkoholů ve vodě

Rozpustnost alkoholu závisí na velikosti uhlovodíkového zbytku vázaného na hydroxylovou skupinu. Na modelové řadě ethanol, propan-1-ol a butan-1-ol lze ukázat, že první dva alkoholy jsou neomezeně mísitelné s vodou, u butan-1-olu tomu tak není, což souvisí s podílem hydrofobní a hydrofilní části molekuly alkoholu.

12) Reakce alkoholů s karboxylovou kyselinou

Jedná se o esterifikační reakci. Je vhodné ukázat, že reakce probíhá až v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Vznik esterů je doprovázen charakteristickou vůní.

13) Dehydratace alkoholů

Provádí se v přítomnosti kyselého katalyzátoru (konc.kyselina sírová, konc. kyselina fosforečná). Z ethanolu vznikající ethen je zaváděn do roztoku bromu nebo manganistanu draselného. V důsledku adiční nebo oxidačně redukční reakce se oba roztoky odbarvují.

14) Oxidace alkoholu

Zahříváním ethanolu s roztokem manganistanu draselného v přítomnosti kyseliny sírové dochází k oxidačně redukční reakci, která je spojena s odbarvováním reakční směsi. V závislosti na reakčních podmínkách se ethanol může oxidovat až na kyselinu octovou.

15) Rozpustnost fenolů ve vodě

Je porovnávána rozpustnost fenolu a 1-naftolu ve vodě. Je zřejmé, že fenol se ve vodě částečně rozpouští 1-naftol se nerozpouští. Rozpustnost opět souvisí s velikostí uhlovodíkového zbytku, na kterém je vázána hydroxylová skupina.

16) Reakce fenolu s bromem

Do roztoku fenolu ve vodě je přidán v malém množství brom, z roztoku se vylučuje bílá sraženina. Chromatografií na tenké vrstvě je možné dokázat, že se jedná o 2,4,6 – tribromfenol. Hydroxylová skupina usnadňuje průběh elektrofilní aromatické substituce s orientací do poloh *ortho*- a *para*-.

17) Reakce fenolu s kyselinou dusičnou

Jde o vhodný model pro prezentaci vlivu struktury organické sloučeniny a reakčních podmínek (koncentrace reaktantů, teplota, katalyzátor aj.) na průběh reakce. Je možné ukázat snadný průběh reakce, orientace substituční reakce do poloh *ortho*- a *para*-, průběh nitrace do prvního nebo druhého stupně atd. Pro vyhodnocení souboru experimentu je třeba využít chromatografie na tenké vrstvě.

18) Vliv reakčních podmínek na průběh nitrace fenolu

Nitrace fenolu kyselinou dusičnou umožňuje názornou prezentaci vlivu koncentrace reaktantů, teploty a katalyzátorů. Vyšší koncentrace kyseliny dusičné, vyšší teplota, přítomnost kyseliny sírové jako katalyzátoru vede k nitraci fenolu do vyšších stupňů.

19) Oxidace fenolů

Působením amoniakálního roztoku dusičnanu stříbrného na hydrochinon vzniká *p*-benzochinon a vylučuje se elementární stříbro, které je důkazem průběhu oxidačně redukční reakce

20) Fenolformaldehydové pryskyřice

Zahříváním fenolu s formaldehydem vzniká makromolekulární látka, fenolformaldehydová pryskyřice.

21) Důkaz karbonylové skupiny v aldehydech a ketonech

Vybrané sloučeniny (např. benzaldehyd) se zahřívají s 2,4 – dinitrofenylhydrazinem, vzniká červenooranžový hydrazon.

22) Oxidace aldehydů

Benzaldehyd se snadno oxiduje vodným roztokem manganistanu draselného. Reakční směs se odbarví, po oddělení oxidu manganičitého se provede zahuštění roztoku a okyselením lze získat kyselinu benzoovou a identifikovat ji pomocí teploty tání.

23) Reakce aldehydů s aminy

Benzaldehyd snadno reaguje s anilinem na benzilidenanilin, který se vylučuje ve formě žlutohnědých krystalů. Průběh reakce je vhodné kontrolovat pomocí chromatografie na tenké vrstvě.

24) Důkaz acidity karboxylových kyselin

Kyselina mravenčí a kyselina octová jsou naneseny na univerzální pH papírek, který zčervená. Ke kyselině mravenčí a kyselině octové se přidá uhličitán sodný, z reakční směsi se uvolňuje oxid uhličitý.

25) Dekarboxylace karboxylových kyselin

Při zahřívání kyseliny benzoové se směsí hydroxidu sodného a oxidu vápenatého proběhne dekarboxylace za vzniku benzenu. Po přidání malého množství kyseliny chlorovodíkové k pevné složce reakční směsi dochází k uvolňování oxidu uhličitého

26) Hydrolýza esterů

Lipidy náleží mezi estery glycerolu a vyšších mastných kyselin. Jejich zahříváním s ethanolickým roztokem hydroxidu sodného vznikají mýdla- sodné soli vyšších mastných kyselin. K vodnému roztoku mýdla je možné přidat vodný roztok chloridu vápenatého, vznikne bílá sraženina vápenaté soli vyšších mastných kyselin. Po přidání chloridu sodného do roztoku mýdla – sodných solí vyšších mastných kyselin, dochází k jejich vysrážení.

27) Reakce halogenidů karboxylových kyselin s alkoholy nebo aminy

Zahříváním halogenidů karboxylové kyselin (acetylchlorid, benzoylchlorid) s alkoholem nebo aminem (ethanol, anilin) vede k funkčním derivátům, tj. esterům nebo amidům. Vznik esterů doprovází charakteristická vůně, přítomnost chlorovodíku lze prokázat univerzálním pH papírkem. Přítomnost amidů v reakční směsi je patrná z analýzy pomocí tenkovrstvé chromatografie.

28) Reakce anhydridů karboxylových kyselin s aminy

Při zahřívání anilinu s acetanhydridem vzniká acetanilid (N-fenylacetamid), který je možné identifikovat pomocí teploty tání nebo chromatografie na tenké vrstvě.

29) Důkaz zásaditosti aminů

Alifatický amin (methylamin, triethylamin) rozpuštěný ve vodě poskytuje zásaditou reakci na detekční papírek.

30) Reakce aminů s kyselinami

Alifatický nebo aromatický amin (triethylamin, anilin aj.) reaguje s konc. kyselinou chlorovodíkovou za vzniku produktu – bílé krystalické látky, kterou je amoniová sůl (např. anilinium-chlorid), lze ukázat, že látka se na rozdíl od anilinu dokonale rozpouští ve vodě, jedná se o iontovou sloučeninu.

31) Diazotační reakce aminů

Aromatický amin (např. anilin) reaguje s dusitanem sodným v přítomnosti konc. kyseliny chlorovodíkové za vzniku diazoniové soli (např. benzendiazonium - chlorid). Vznik diazoniové soli je možné dokázat přidáním této látky např. k alkalickému roztoku fenolu. Za těchto okolností se tvoří reakcí benzendiazonium – chloridu s fenolem látka žlutého zbarvení (4- hydroxyazobenzen).

32) Kopulační reakce diazoniových solí

Při dodání dusitanu sodného a konc. kyseliny chlorovodíkové k roztoku kyseliny sulfanilové vzniká příslušná diazoniová sůl. Její reakcí s alkalickým roztokem 2-naftolu vzniká produkt, který je znám jako tzv. kyselé azobarvivo Oranž II.

33) Izomerizace azosloučenin

Sloučenina - *anti* – azobenzen, také (*E*) – difenyldiazen nanosená na tenkou vrstvu pro chromatografii je po ozáření UV lampou transformována na *syn* – azobenzen, také (*Z*) – difenyldiazen. Tuto izomerizaci lze prokázat po vyvíjení chromatogramu elučním činidlem (toluenem).

34) Redukce azosloučenin

Rožtok azobenzenu lze redukovat práškovým zinkem v přítomnosti zředěné kyseliny chlorovodíkové. Následné odbarvení roztoku signalizuje destrukci azoskupiny za vzniku dvou molekul anilinu z molekuly azobenzenu. Vznik anilinu lze prokázat reakcí s Ehrlichovým činidlem nebo chromatografií na tenké vrstvě.

35) Redukce nitrosloúčenin

Rožtok nitrobenzenu se redukuje práškovým zinkem v přítomnosti zředěné kyseliny chlorovodíkové. Vznik anilinu lze prokázat reakcí s Ehrlichovým činidlem nebo chromatografií na tenké vrstvě.

36) Sulfonace arenů

Naftalen lze sulfonovat konc. kyselinou sírovou za vzniku dvou izomerů – kyseliny naftalen – 1 – sulfonové a kyseliny naftalen – 2 – sulfonové. Jednotlivé produkty lze identifikovat pomocí tenkovrstvé chromatografie.

37) Alkalické tavení sulfonových kyselin

Benzensulfonová kyselina se taví s pevným hydroxidem sodným. Přítomnost fenolu v tavenině je možné prokázat chromatografií na tenké vrstvě, případně reakcí s diazoniovou solí. Odštěpení sulfoskupiny ve formě siřičitanu sodného lze ukázat reakcí taveniny se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou – vzniká oxid siřičitý, vyznačující se charakteristickým zápachem.

38) Reakce Grignardových činidel s oxidem uhličitým

K fenylnmagnesiumbromidu se přidá pevný oxid uhličitý (suchý led). Vzniklou kyselinu benzoovou lze identifikovat pomocí tenkovrstvé chromatografie případně podle teploty tání.

39) Rozpustnost heterocyklických sloučenin

Cyklohexan se ve vodě nerozpouští, 1,4 - dioxan je neomezeně mísitelný s vodou. Atomy kyslíku v 1,4 - dioxanu umožňují solvataci této molekuly v důsledku slabých interakcí (vodíková vazba aj.).

40) Reakce pyridinu

K pyridinu se přidá konc. kyselina chlorovodíková. vznikne bílá krystalická látka -pyridinium - chlorid. Heterocyklická sloučenina pyridin je terciární amin. S kyselinou chlorovodíkovou vzniká amoniová sůl.