

Repetitorium chemie III.



Stručný přehled popisné
organické chemie
(2017)

Organická chemie – chemie uhlíku

Čtyřvazný atom

Schopný tvořit vazby σ i π (jednoduché i násobné)

Substituenty ve vrcholech čtyřstěnu: fenomén chirality (zrcadlení)

Enantiomery (+, d, pravotočivý vs -, l, levotočivý)

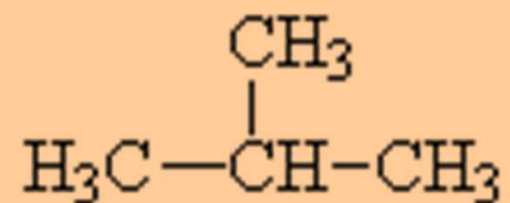
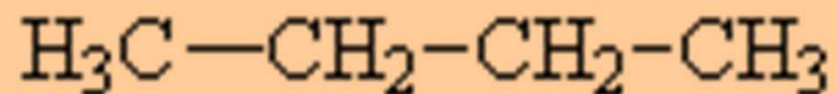
Racemát: směs obou enantiomerů v poměru 1:1

Izomerie v organické chemii: řetězová izomerie

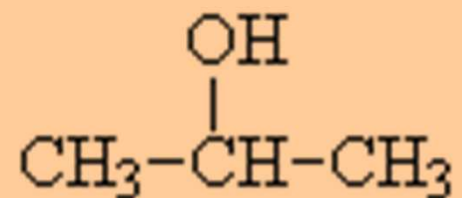
butan

vs.

metylpropan



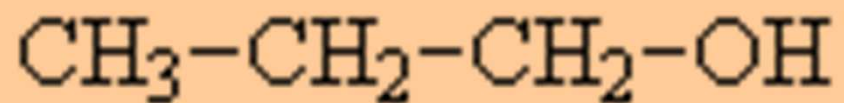
Izomerie v organické chemii: polohová izomerie



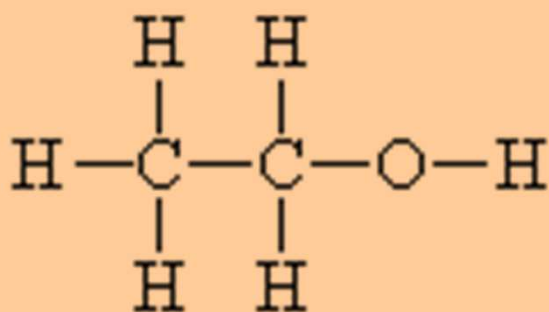
propan-1-ol

vs.

propan-2-ol

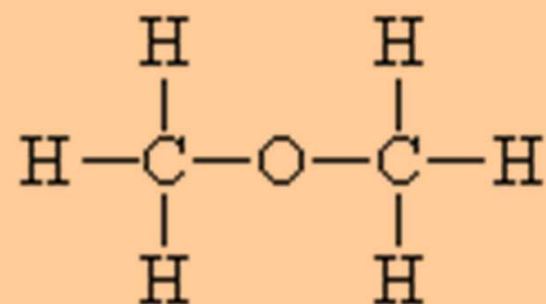


Izomerie v organické chemii: skupinová izomerie



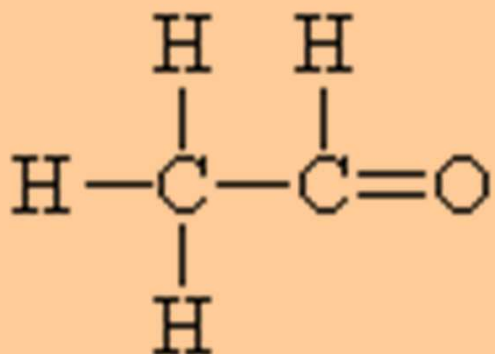
ethanol

vs.



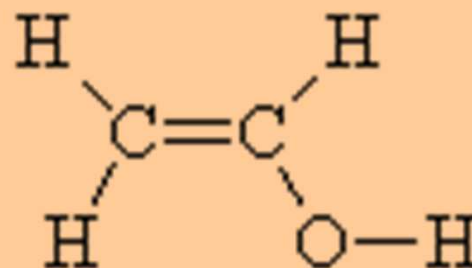
dimethylether

Izomerie v organické chemii: tautomerie (keto-enol izomerie)



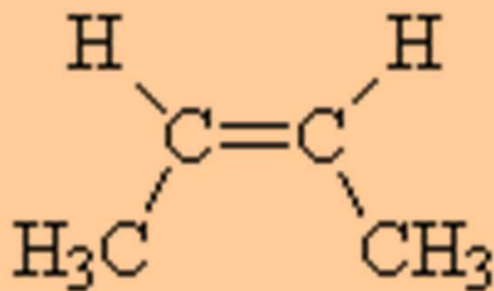
acetaldehyd

vs.



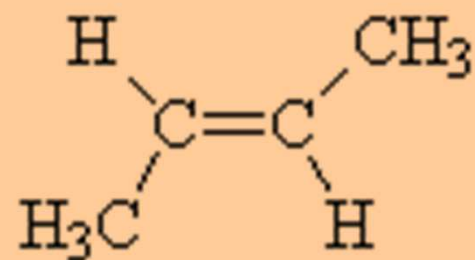
ethenol

Izomerie v organické chemii: stereoizomerie
geometrická izomerie



cis-but-2-en

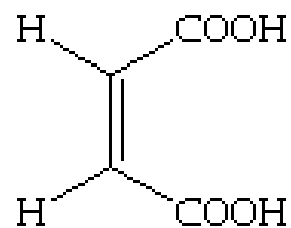
vs.



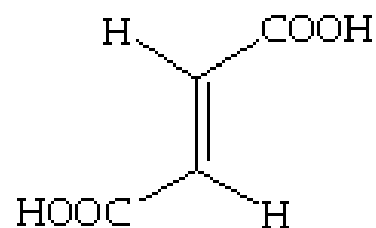
trans-but-2-en

Izomerie v organické chemii: stereoizomerie

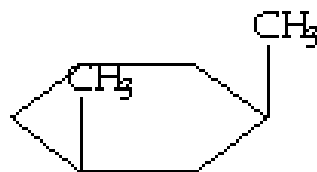
geometrická izomerie



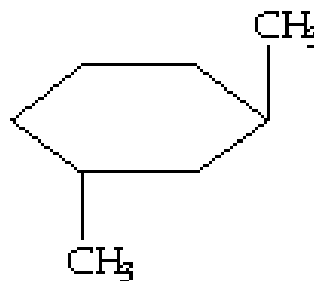
cis-
Maleic acid



trans-
Fumaric acid

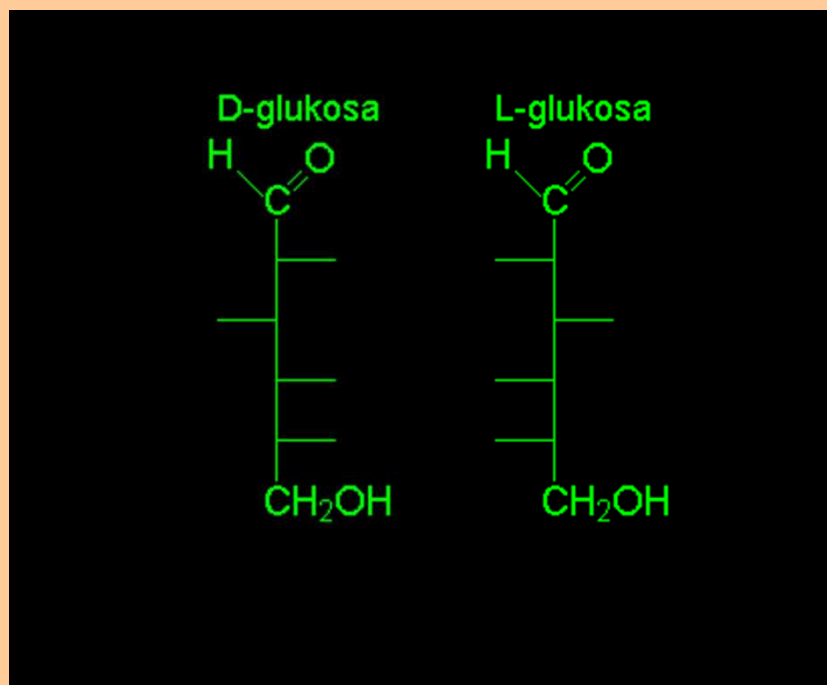


cis-



trans-

Izomerie v organické chemii: stereoizomerie optické izomery (antipody)



- Mají se k sobě jako předmět a jeho obraz v zrcadle.
- Opticky aktivní látky (chirální uhlík) otáčející polarizované světlo doprava se značí (+), doleva (-).
- Písmena D a L označují konfiguraci na předposledním uhlíku

Organická chemie – chemie uhlíku

Absolutní konfigurace hraje roli při posuzování biologických účinků látek:

Ethambutol ®

Tuberkulostatikum

Způsobuje oslepnutí

Propanolol ®

Snižuje krevní tlak

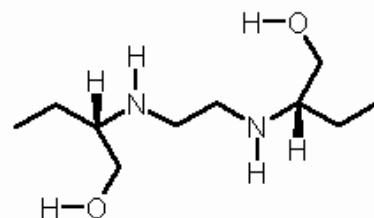
Kontraceptivum

Thalidomid ®

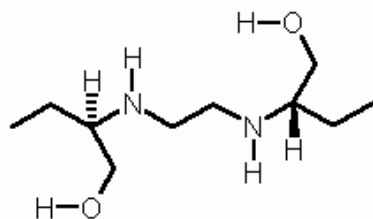
Antidepresivum

Teratogenicita

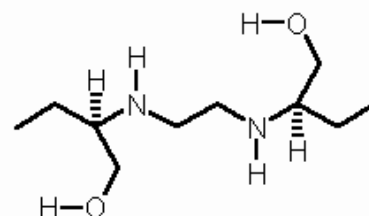
ETHAMBUTOL STEREOMERS



S,S - (+) - ETHAMBUTOL (ANTITUBERCULAR DRUG)



R,S - (meso) - ETHAMBUTOL



R,R - (-) - ETHAMBUTOL

Causa Thalidomid (60. léta XX. století)



1957 uvedení do prodeje (např. *Contergan*)

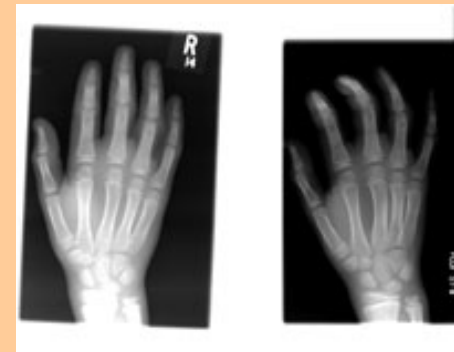
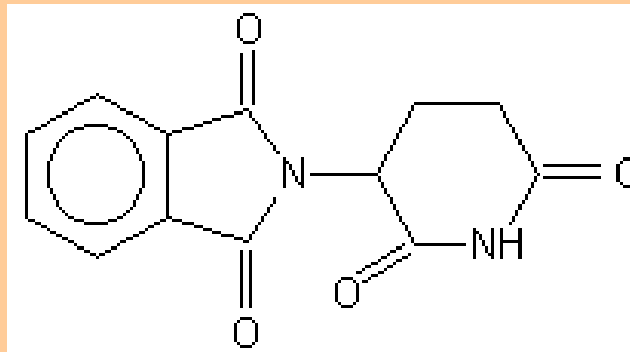
1960 v lednu první náznaky nežádoucích účinků

1960 přesto bylo v dubnu vydáno přes 250 tisíc letáků, dosvědčujících naprostou bezpečnost léčiva

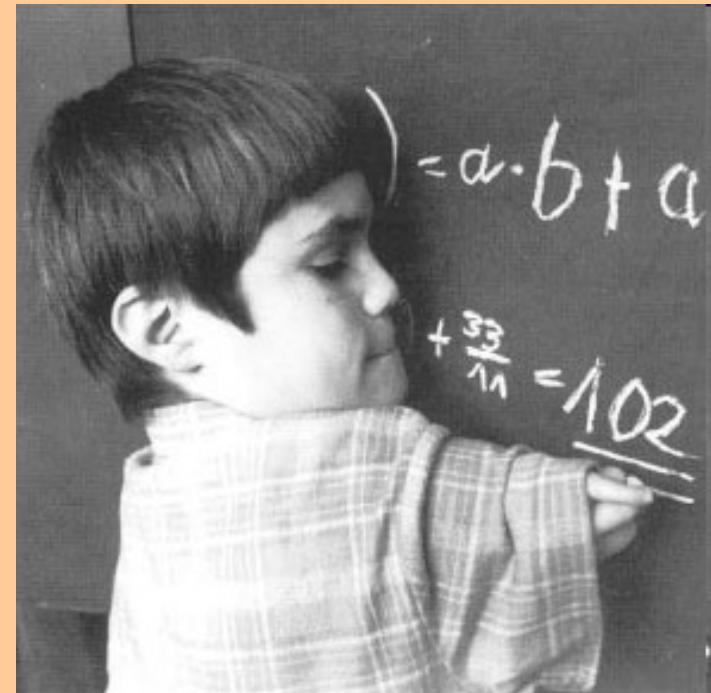
1960 v prosinci bylo hlášeno 1600 případů nežádoucích účinků

1961 v listopadu bylo léčivo staženo z trhu

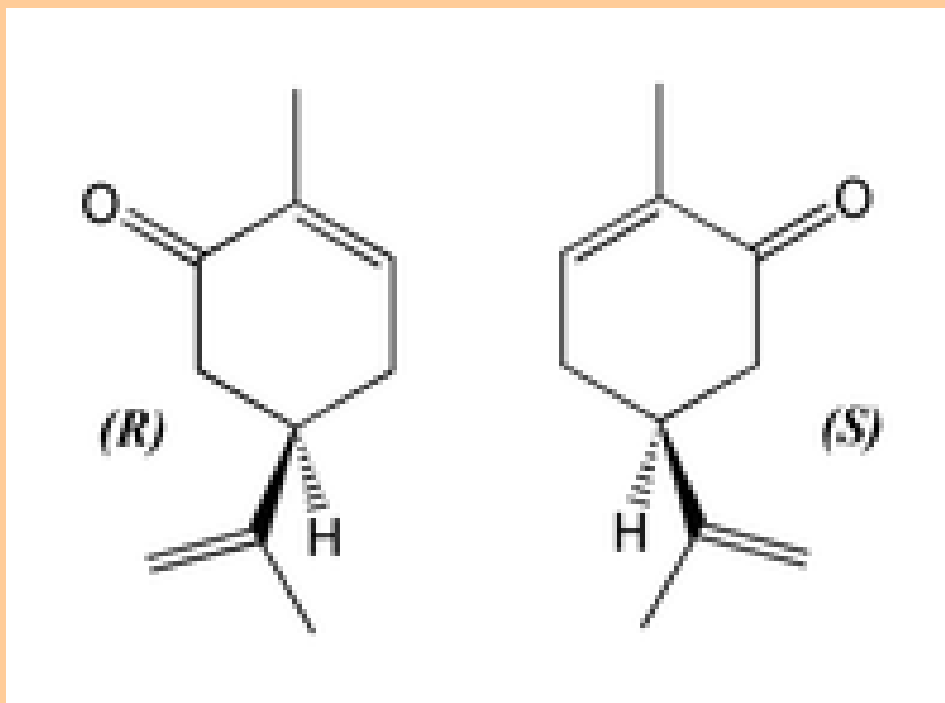
Celkově se uvádí 13 000 postižených plodů



Causa Thalidomid (60. léta XX. století)



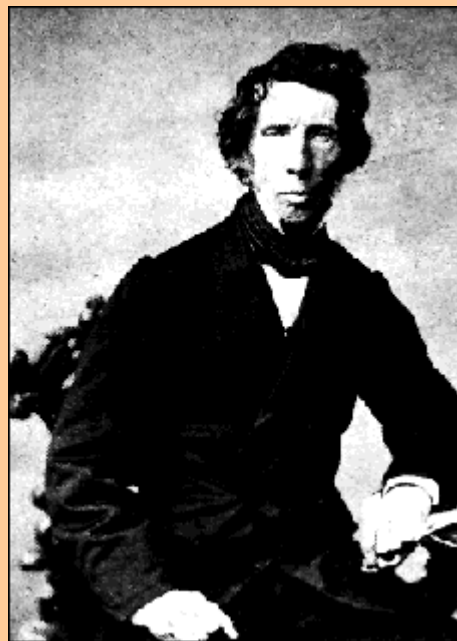
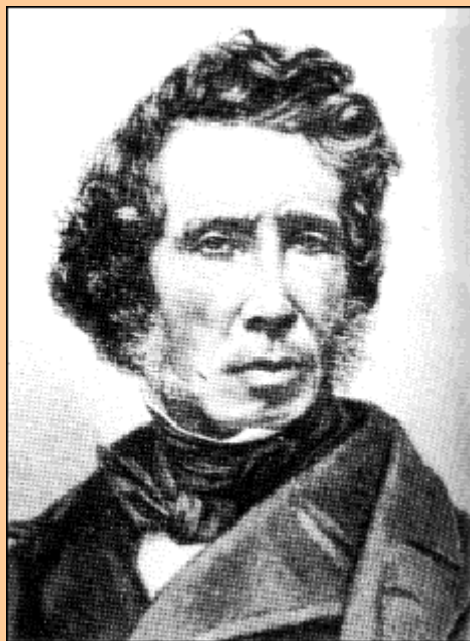
Isomerie je velmi důležitá u přírodních látek



R-karvon (carvone): voní po mátě

S-karvon (carvone) voní po kmínu

„Praotec“ organické chemie - Friedrich Wöhler



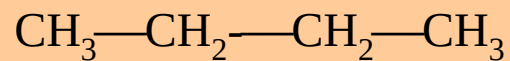
Friedrich Wöhler byl německý chemik, žijící v letech 1800 - 1882. Známým se stal především přípravou močoviny. V roce 1824 připravil hydrolýzou dikyanu kyselinu šťavelovou a pak izomerací kyanatanu amonného v roce 1828 močovinu - typický produkt metabolismu savců.

Uhlovodíky:

Uhlovodíky se dělí na alifatické, alicyklické a aromatické.

Alifatické uhlovodíky mohou být nasycené nebo nenasycené (obsahující dvojné či trojné vazby). Nazývají se alkany, resp. alkeny či alkiny.

Alifatické uhlovodíky mohou být lineární či větvené:



n-butan



iso-butan

Alkany, vlastnosti a příklady:

Propan C_3H_8 a butan C_4H_{10} vznikají při výrobě syntetického beznínu, jsou snadno zkapalnitelné a jejich směs, nazývaná topný plyn, se používá k vytápění v místech, kde není rozvod svítiplynu.

Jde zpravidla o plynné látky, u alkanu od počtu uhlíku 5 jsou to kapaliny, obsažené v ropě a od počtu uhlíku 17 jde o tuhé látky (mazací oleje, vazelíny).

n-Hexadekan ($C_{16}H_{34}$) je součástí zemního či včelího vosku, je v plodech papriky, listech vavřínu či kopru...

Zbytky, vzniklé odštěpením vodíku: - metyl, -etyl, -propyl...

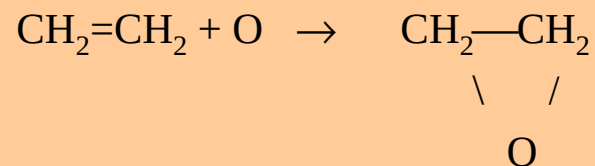
Zbytek odvozený od C_5 nasyceného uhlovodíku se nazývá amyl.

Příklad z praxe: oktanové číslo u benzínů

- Pro hodnocení kvality paliva a jeho odolnosti vůči detonacím se používá porovnání s chemicky čistými palivy. Jedním je n-heptan, který má velký sklon k detonacím a druhým izo-oktan (2,2,4-trimethylpentan) s naopak velkou odolností vůči klepání. Paliva se smísí a procentuální obsah izo-oktanu ve výsledné směsi určuje oktanové číslo.
- Chemicky čistý n-heptan má dle definice určeno oktanové číslo 0, chemicky čistý izo-oktan má definicí určeno oktanové číslo 100. Pokud je palivo odolnější proti samozápalu než čistý izo-oktan, bude mít oktanové číslo vyšší než 100 (vysokojakostní závodní benziny mají oktanové číslo až 130). Tedy například oktanové číslo 95 znamená, že palivo má stejnou antidetonační odolnost jako směs 95% 2,2,4-trimethylpentanu (oktanu) a 5% n-heptanu.

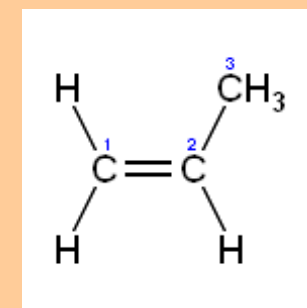
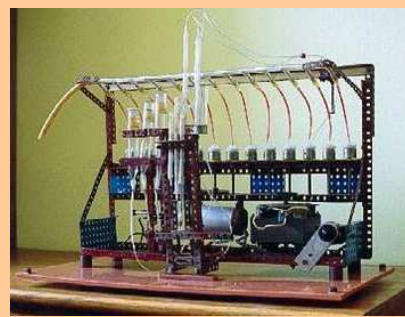
Alkeny a alkiny:

Důležitá reakce dvojné vazby je oxidace. Působením oxidačních látek na dvojnou vazbu vznikají oxirany (epoxidy), které snadno reagují dále za vzniku reaktivních radikálů.



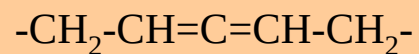
Zbytek odvozený od uhlovodíku $\text{CH}_2=\text{CH}-$ má triviální název vinyl.
Z alkenů má význam ethylen, propylen (výroba umělých hmot), z alkinů acetylen (etin).

Oto Wichterle

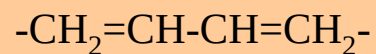


Alkeny a alkiny:

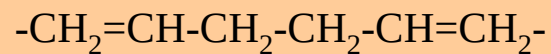
Uhlovodíky, obsahující více násobných vazeb (dieny, polyeny) mohou tyto vazby obsahovat buďto jako kumulované, konjugované nebo izolované:



kumulované



konjugované (společné sdílení vazebných elektronů)



izolované

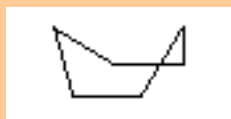
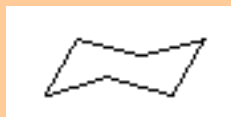
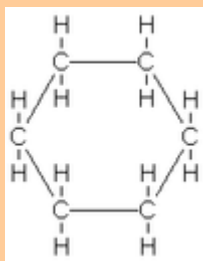
Cyklické uhlovodíky: alicyklické uhlovodíky a aromatické uhlovodíky

Dělí se na cykloalkany, cykloalkeny a cykloalkiny.

Daleko důležitější jsou látky aromatické, obsahující benzenové jádro C_6H_6 .

Z polycyklických aromatických uhlovodíků jsou nejdůležitější trifenylmetan, základ řady barviv, bifenyl (po chloraci získáváme velmi jedovaté PCB, dříve aditiva do barviv a olejů) a kondenzované aromáty (PAHy, např. benzpyren, chrysen atd.).

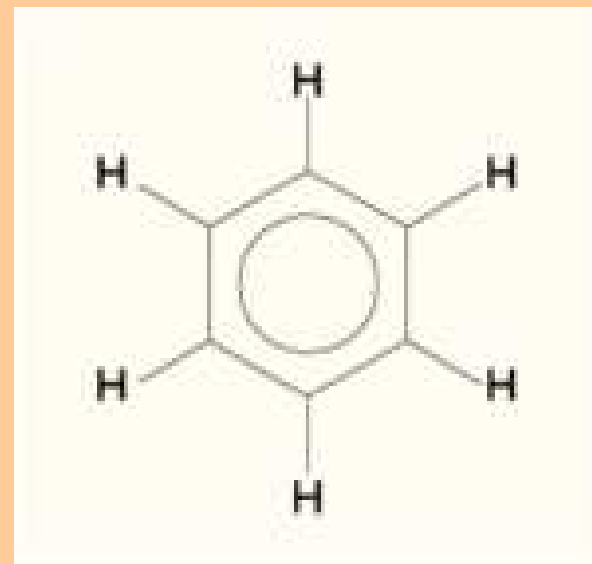
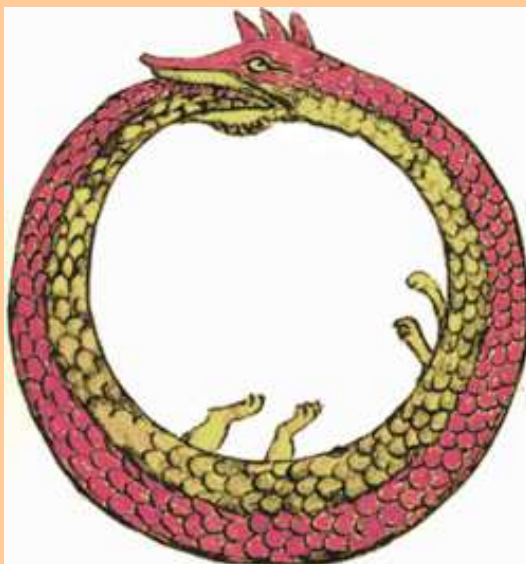
Příklady: rozpouštědla benzen, toluen, cyklohexan.



Cyklohexan – nejznámější cykloalkan.

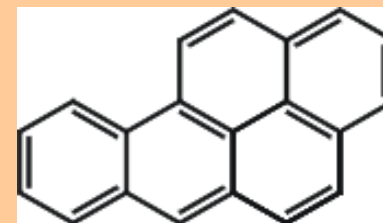
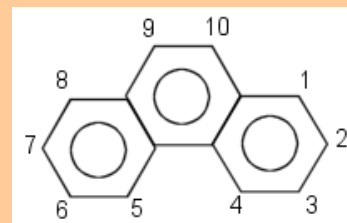
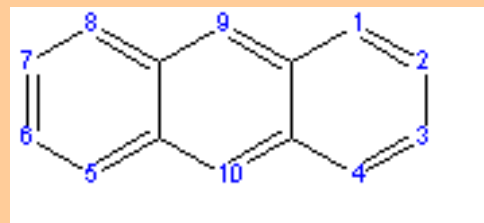
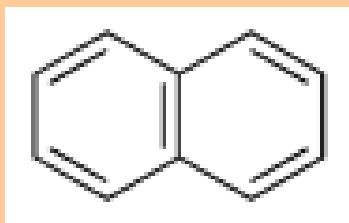
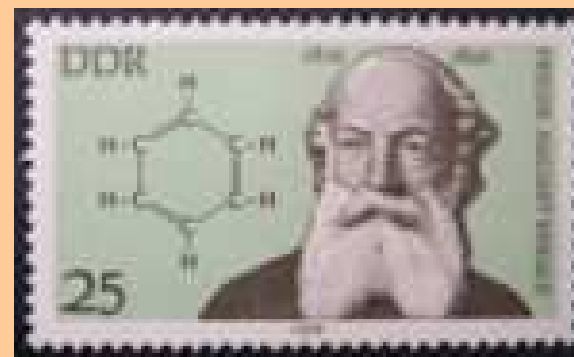
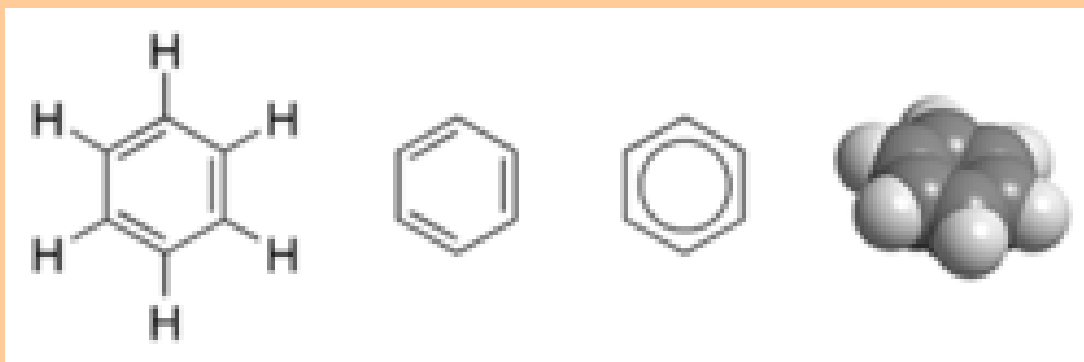
Může mít 2 konformace: „židličková“ a „vaničková“.

Aromatické jádro: Fridrich August Kekulé ze Stradonic



Potomek české šlechtické rodiny (1829-1896)

Aromatické jádro: Fridrich August Kekulé ze Stradonic



naftalen, antracen, fenantren, benzpyren:
příklady polykondenzovaných uhlovodíků (PAH, PAU)

Halogenové deriváty uhlovodíků

Jsou odvozeny od uhlovodíků náhradou jednoho nebo více atomů vodíku atomy halových prvků.

Příklady: methylchlorid, dichlormetan, trichlormetan (chloroform), tetrachlormetan (chlorid uhličitý). Roužívají se jako rozpouštědla.

Trijodmetanu CHI_3 se užívalo v lékařství (jodoform), neboť se ve styku s dalšími látkami rozkládá a uvolňuje jód, který působí antisepticky.

Mnoho halogenovaných aromatů má herbicidní nebo pesticidní účinky, např. známý 4,4'-dichlordifenyltrichlormethylmetan (DDT).

Dusíkaté deriváty uhlovodíků

Nitroderiváty obsahují funkční skupinu $-\text{NO}_2$. Příklady: 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), klasická výbušnina.

Aminy obsahují $-\text{NH}_2$ skupinu. Skupina v roztoku přijímá proton a protonisuje se na $-\text{NH}_3^+$, spolu s komplementárním aniontem (např. HO^-).

Příklady: methylamin vzniká rozkladem bílkovin. Způsobuje charakteristický zápach rozkládajících se ryb. Putrescein a kadaverin (tetramethyldiamin, pentamethyldiamin) jsou součástí mrtvolných jedů - ptomainů.

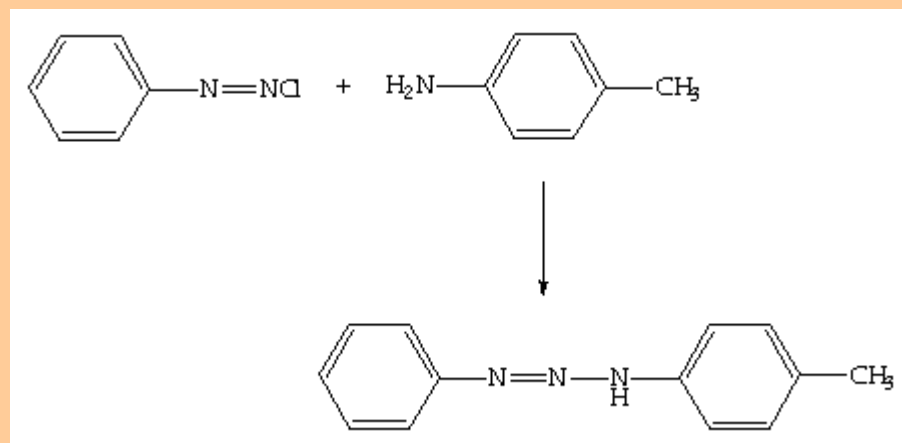
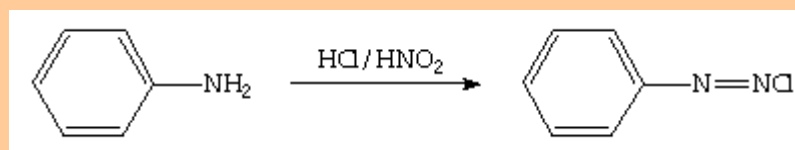
Dusíkaté deriváty uhlovodíků

Aminy mohou být primární (-NH₂)

sekundární (-NH-)

nebo terciární (=N-)

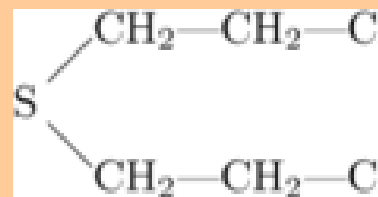
Diazosloučeniny obsahují charakteristickou skupinu -N=N-. Jsou základem mnoha barviv.



Sirné organické látky

Thioly: obsahují -SH skupinu. Metanthiol (methylmerkaptan) je obsažen ve střevních plynech. Ethylmerkaptan se přidává do svítiplynu jako varovná látka.

Thioethery obsahují -S- skupinu. Dichlordiethylsulfid, řečený yperit, se proslavil jako bojová chemická látka.



Sulfonové kyseliny obsahují skupinu SO_3H a připravují se oxidací thiolů kyselinou dusičnou. Jako tenzid známe SDS, sodiumdodecylsulfát sodný (laurylsulfát sodný).

Kyslíkaté deriváty organických látek

Hydroxyderiváty. Odvozují se nahrazením jednoho nebo několika vodíkových atomů -OH skupinami.

Jde o alkoholy nebo fenoly (v případě aromatických látek). Nižší alkoholy jsou neomezeně mísitelné s vodou.

Ethanol, propanol a butanol tvoří tzv. azeotropické směsi s vodou (jejich bod varu je nižší než bod varu jednotlivých složek):

ethanol	b.v. 78,3°C	azeotrop s 4,4% vody	b.v. 78,1°C
propanol	b.v. 97,2°C	azeotrop s 28,3% vody	b.v. 87,8°C
butanol	b.v. 117,7°C	azeotrop s 37,5% vody	b.v. 92,2°C

Kyslíkaté deriváty organických látek

Alkoholy dělíme na jednosytné (jedna -OH skupina) nebo vícesytné (glykoly: dvě OH skupiny).

Mezi trojsytné alkoholy řadíme glycerin, který je součástí rostlinných a živočišných tuků.

Fenoly jsou hydroxyderiváty odvozené od aromatických látek. Velmi často mají starší vžitá názvy

(např. *o*-dihydroxybenzen - pyrokatechin, *m*-dihydroxybenzen - resorcin, *p*-dihydroxybenzen - hydrochinon, 1,2,3-trihydroxybenzen - pyrogallol, 1,3,5-trihydroxybenzen - fluoroglucin).

Naftoly jsou analogické deriváty odvozené od naftalenu.

Kyslíkaté deriváty organických látek

Ethery obsahují -O- skupinu. Diethylether je běžné rozpouštědlo.

Aldehydy a ketony obsahují =C=O skupinu.

Příklady jsou formaldehyd, acetaldehyd, benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=O}$, který je složkou amygdalinu obsaženého v jádrech peckovic.

Dimethylketon (aceton) je běžné rozpouštědlo.

Kyslíkaté deriváty organických látek

Organické kyseliny, dělí se na jednosytné a vícesytné (s více než jednou -COOH) skupinou.

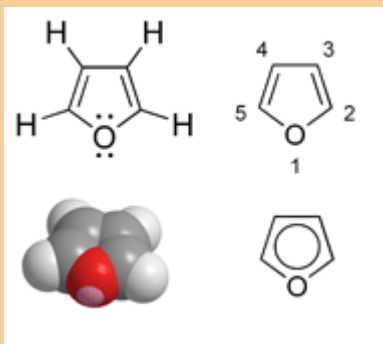
V názvosloví karboxylových kyselin se používá historických triviálních názvů: kyselina mravenčí, octová, propionová (C3), máselná (C4) atd.

Podobně u dvojsytných kyselin oxalová (C2), jantarová (C4) atd.

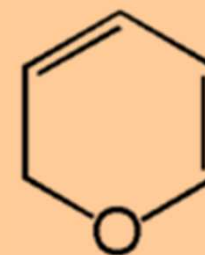
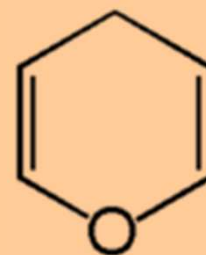
Velmi významné jsou aminokyseliny, stavební prvky peptidů a bílkovin.

Heterocyklické sloučeniny

Tyto látky obsahují uzavřené řetězce (cykly), v nichž se vedle uhlíkových atomů vyskytují i atomy jiných prvků, zejména síry, kyslíku a dusíku. Heterocyklické sloučeniny vytvářejí nejčastěji pětičlenný nebo šestičlenný cyklus. Pro heterocyklické názvy se nejčastěji používá historických názvů.



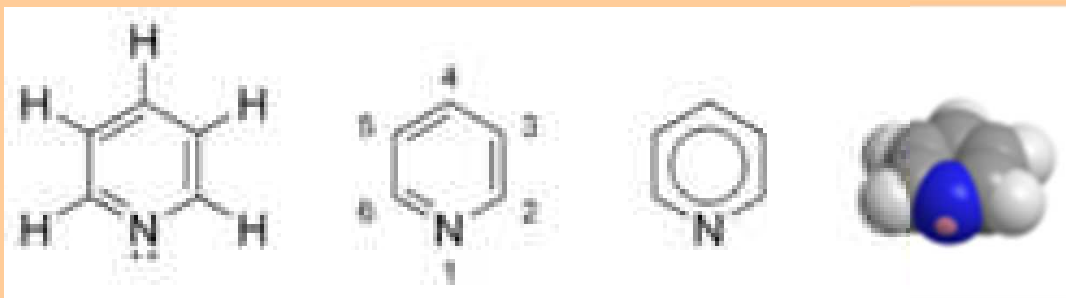
Furan a tetrahydrofuran



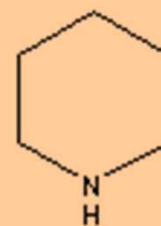
pyran

Heterocyklické sloučeniny

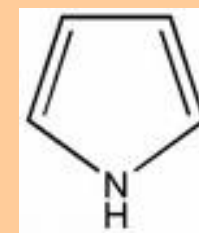
Tyto látky obsahují uzavřené řetězce (cykly), v nichž se vedle uhlíkových atomů vyskytují i atomy jiných prvků, zejména síry, kyslíku a dusíku. Heterocyklické sloučeniny vytvářejí nejčastěji pětičlenný nebo šestičlenný cyklus. Pro heterocyklické názvy se nejčastěji používá historických názvů.



pyridin

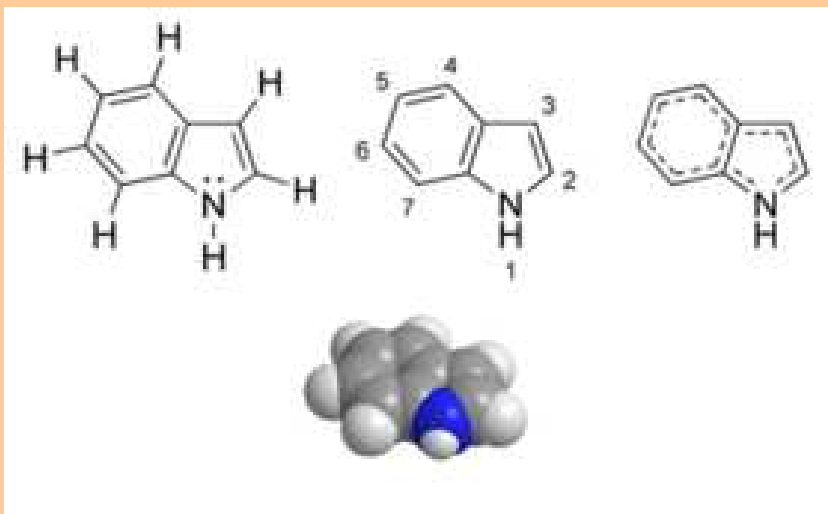


piperidin



pyrol

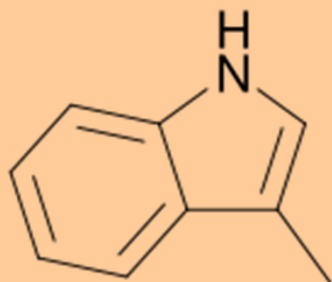
Heterocyklické sloučeniny



Indol

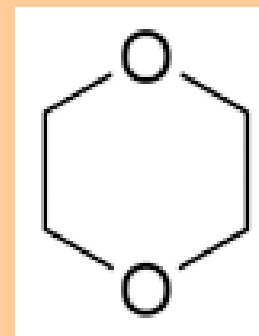
Je součástí řady významných biologicky aktivních látek

Tryptofan, serotonin, melatonin, LSD, auxin



3-methylindol (*skatol*)

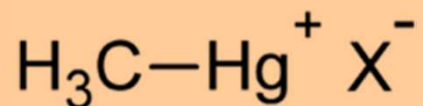
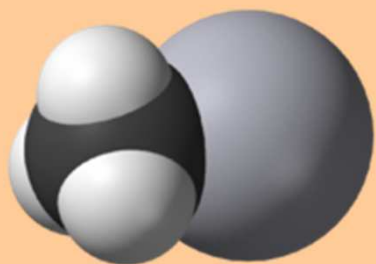
dioxan



Organokovové sloučeniny

Jde o sloučeniny organických látek s kovy. V organické syntéze v chemii jsou velmi časté organohorečnaté sloučeniny (Gignardovy činidla). Z dalších je obecně známo tetraethylolovo (antidetonační přísada do motorových paliv).

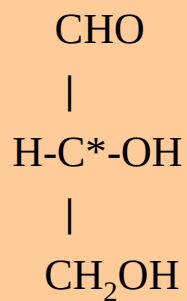
V biologii se nejčastěji setkáváme s organokovovými sloučeninami při studiu akumulace kovů a studiu metabolismu vzniklých sloučenin.



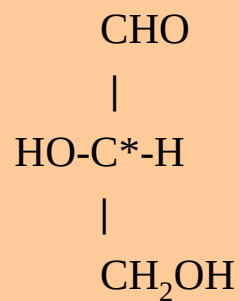
metylrtuťný kationt

Monosacharidy

Odvozeny jsou od glyceraldehydu, který může být buď pravotočivý nebo levotočivý (obsahuje asymetrický uhlík, jde o látku opticky aktivní):



D-glyceraldehyd

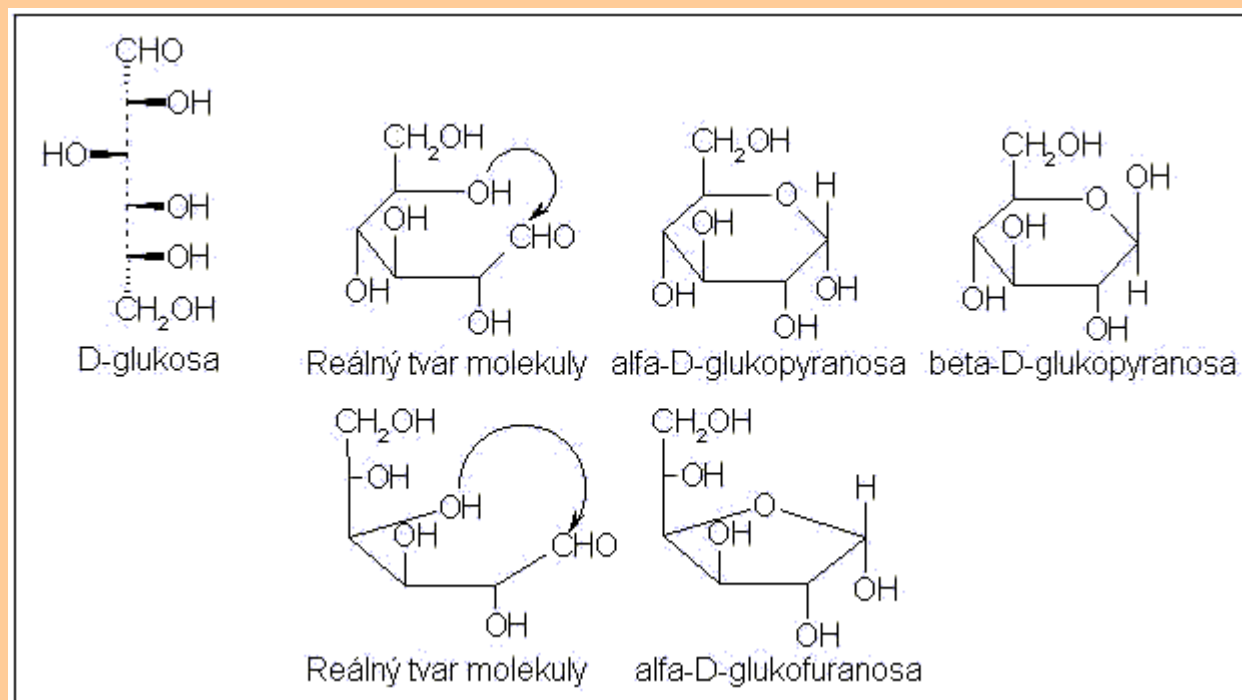


L-glyceraldehyd

Všechny monosacharidy, které mají na posledním asymetrickém uhlíku skupinu -OH otočenou doprava, se zařazují do generické řady D.

Monosacharidy

Pro sacharidy obecně se spíše než Fischerovy rovinné vzorce používají Haworthovy projekční perspektivní vzorce:



Příklady monosacharidů:

Triosy: D-glyceraldehyd

Tetrosy: erythrosa, threosa

Pentosy: L-arabinosa, obsažená např. v arabské klovatině, D-xylosa, součást houbových i rostlinných buněčných stěn

Hexosy: dělíme na aldohexosy (od aldoses) a ketohexosy (od ketoses).

Nejdůležitější aldohexosou je D-glukosa, nejdůležitější ketohexosou je D-fruktosa. Další např. galaktosa, mannososa atd.

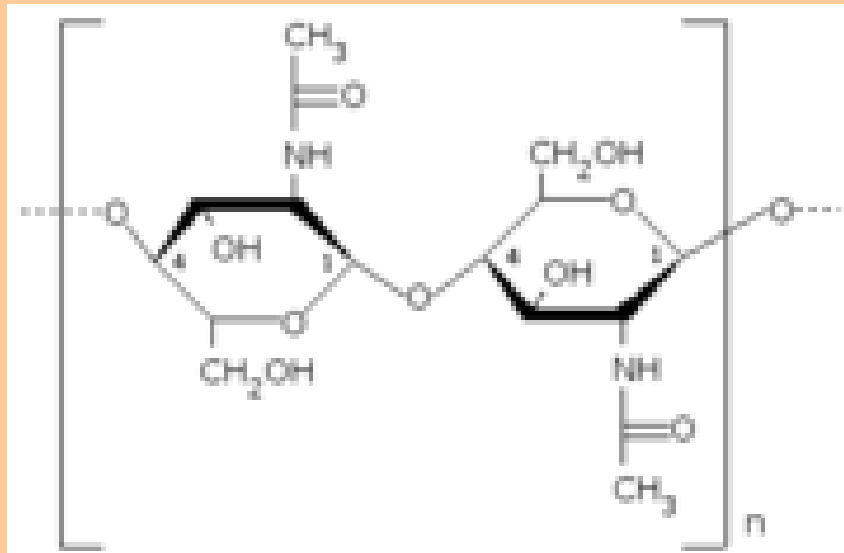
Cukerné deriváty:

Cukerné deriváty:

Nejdůležitější jsou aminocukry, dikarbonylové cukry, cukerné kyseliny

- N-acetylglukosamin (základní strukturní jednotka chitinu)
- glukuronová kyselina (oxidovaná na C-6), častý konjugát cizorodých látek při detoxikačních reakcích v organismu savců.

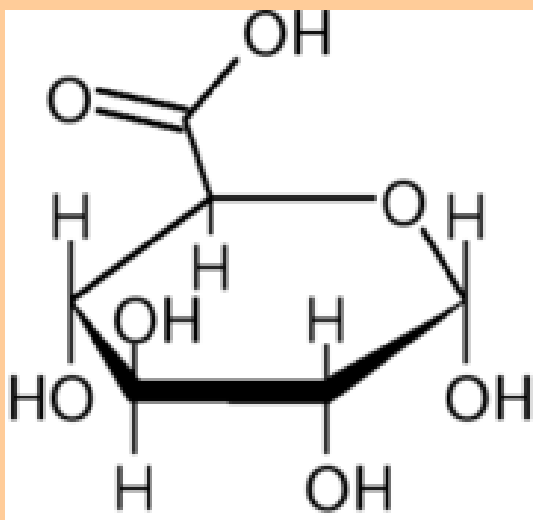
N-acetyl-glukosamin



1821 Henri Braconot:
„fungine“

Základní jednotka chitinu (buněčná stěna hub, hmyzu)

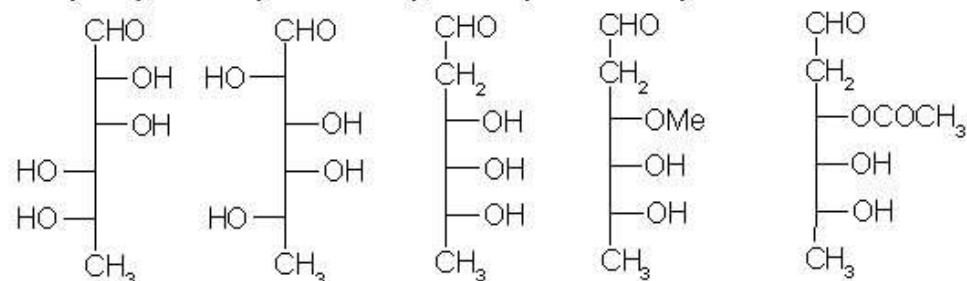
glukuronová kyselina



Velmi dobře rozpustná
ve vodě, vstupuje do
konjugačních reakcí,
má význam při
detoxikaci organismu
(převážně v ledvinách)

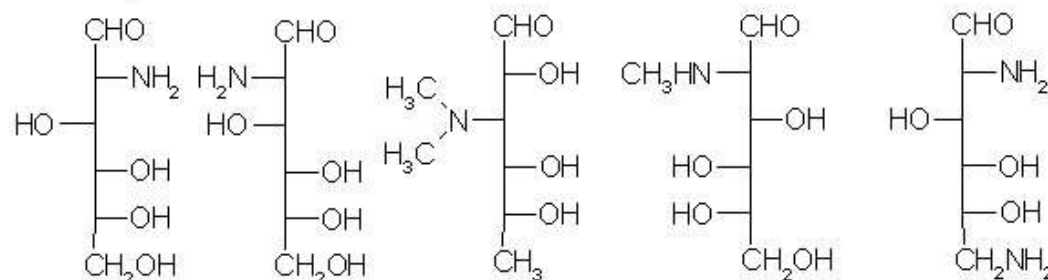
Další cukerné deriváty:

Deoxycukry, O-methylované cukry, O-acetylované cukry



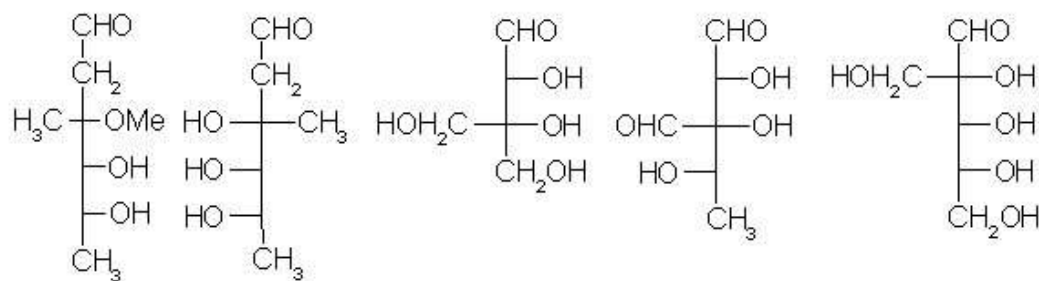
L-rhamnosa L-fukosa D-digitoxosa D-cymarosa D-3-acetyldigitoxosa

Aminocukry



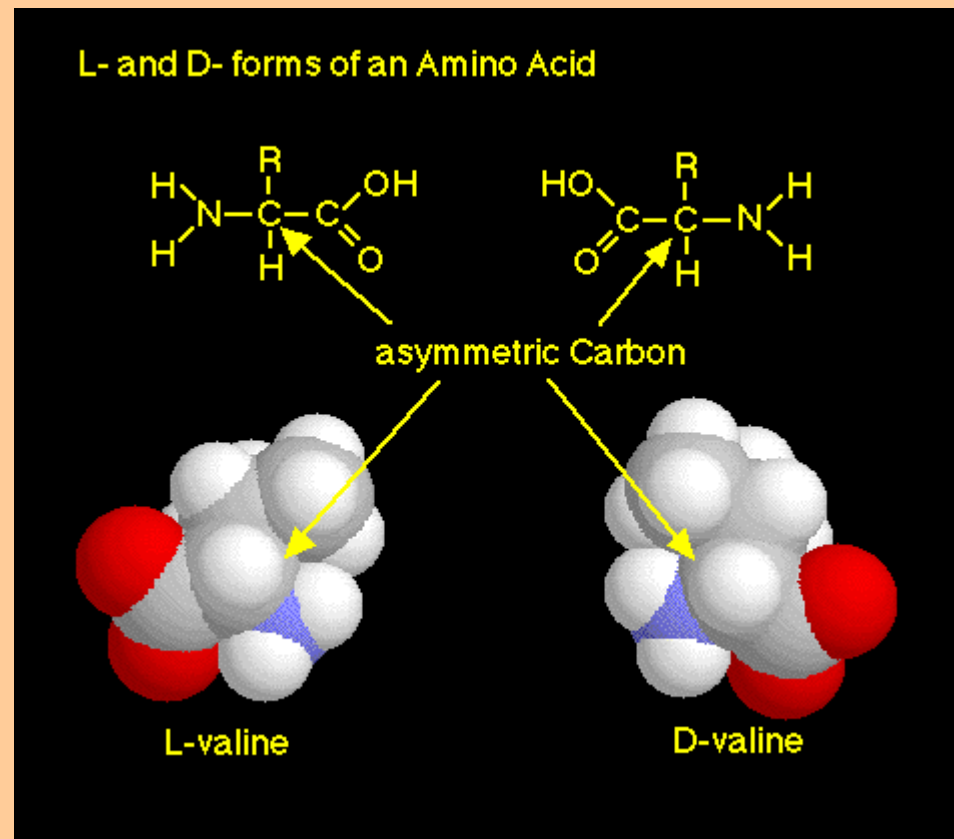
D-glukosamin D-mannosamin D-mykaminosa 2-methylamino-L-glukosa 2,6-diamino-D-glukosa

Cukry s rozvětveným řetězcem

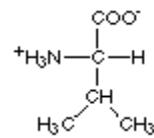


D-kladinosa L-mykarosa D-apiosa L-streptosa D-Hamamelosa

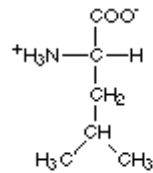
Aminokyseliny:



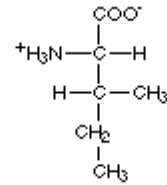
Amino acids with hydrophobic side groups



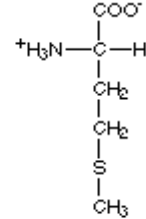
Valine
(val)



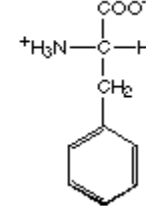
Leucine
(leu)



Isoleucine
(ile)

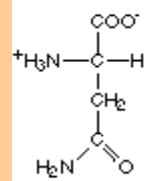


Methionine
(met)

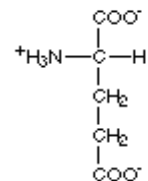


Phenylalanine
(phe)

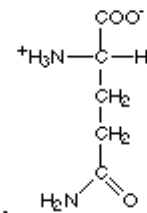
Amino acids with hydrophilic side groups



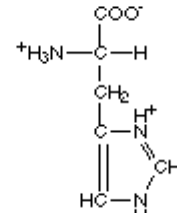
Asparagine
(asn)



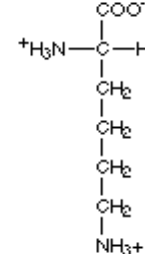
Glutamic acid
(glu)



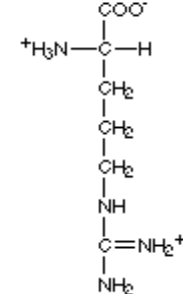
Glutamine
(gln)



Histidine
(his)



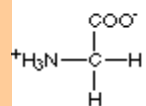
Lysine
(lys)



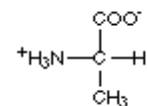
Arginine
(arg)

Aspartic acid
(asp)

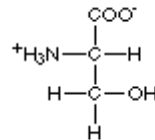
Amino acids that are in between



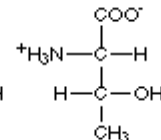
Glycine
(gly)



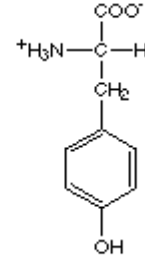
Alanine
(ala)



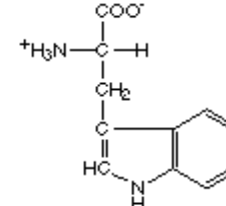
Serine
(ser)



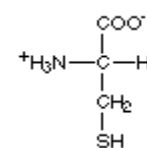
Threonine
(thr)



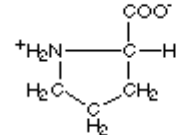
Tyrosine
(tyr)



Tryptophan
(trp)



Cysteine
(cys)



Proline
(pro)

Tento materiál je určen pouze pro výuku studentů.

This presentation has been scheduled for educational purposes only.

Pokud má někdo dojem, že použité obrázky (jiné než moje vlastní) jsou kryty copyrightem, necht' mi dá vědět.

If somebody believes, that pictures or figures in this presentation are covered by copyright, please let me know.

Jiří Gabriel (gabriel@biomed.cas.cz)