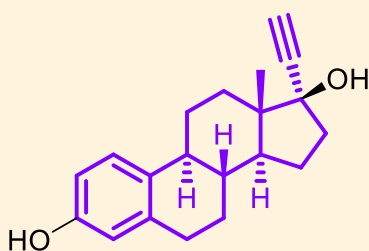


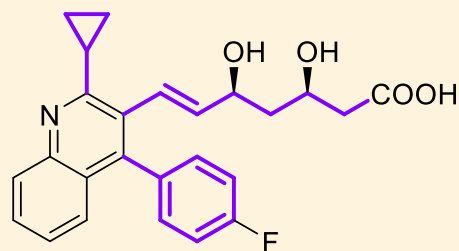
1 UHL'OVODÍKY

	AROMATICKÉ	
	 arény	
ALIFATICKÉ (LINEÁRNE)	<i>nasýtené</i> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ alkány	<i>nenasýtené</i> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{HC}\equiv\text{CH}$ alkény alkíny
	 cykloalkány	 cykloalkény

Základ organickej chémie tvoria zlúčeniny tvorené z atómov uhlíka a vodíka. Nazývame ich preto *uhl'ovodíky*. Ich štúdium nám pomôže zoznámiť sa so základnými princípmi organickej chémie ako: *názvoslovie, priestorová štruktúra, typy reakcií a ich mechanizmy* či *organická syntéza*, ktoré nám neskôr poslúžia pri štúdiu zložitejších organických molekúl s rôznymi funkčnými skupinami. Skelet chemických štruktúr biologicky aktívnych prírodných látok či liečiv pozostáva práve z rôznych typov uhl'ovodíkov a ich funkčných derivátov.



Etinylestradiol



Pitavastatín

1.1 ALKÁNY

Názvoslovie

metán	CH_4	metyl	$\xi\text{-CH}_3$	$\xi\text{-Me}$
etán	$\text{H}_3\text{C-CH}_3$	etyl	$\xi\text{-H}_2\text{C-CH}_3$	$\xi\text{-Et}$
propán		propyl		
bután		butyl		
pentán		pentyl		
hexán		hexyl		
heptán		heptyl		
oktán		oktyl		
nonán		nonyl		
dekán		dekyl		

Schéma 1: Názvy nerozvetvených **alkán**ov tvoríme pomocou gréckej, resp. latinskej číslovky a prípony **-án**, a ich zvyšky, tzv. **alkyly** (vo všeobecnosti niekedy značené aj ako **-R**), pomocou prípony **-yl**.

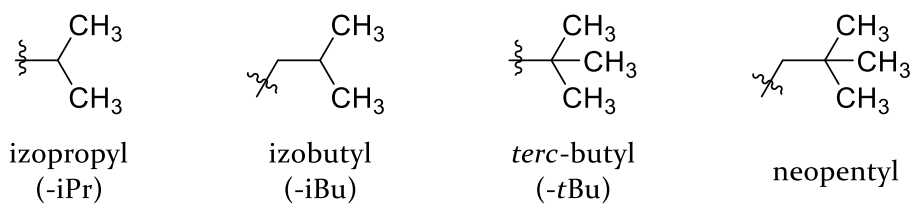


Schéma 2: Zoznam významných rozvetvených alkylových zvyškov (alkylov)

Reaktivita

Atómy uhlíka v alkánoch tvoria 4 jednoduché *sigma* väzby. Ich hybridizácia je **sp³**, čo podmieňuje ich **tetraédrický tvar**. Po analýze elektronegativít atómu uhlíka a

vodíka zistíme, že rozdiel ich hodnôt je 0,3. Táto hodnota je charakteristická pre **nepolárnu kovalentnú väzbu**, ktorej hranice sú (0,0-0,4). Táto väzba je zo všetkých najpevnejšia.

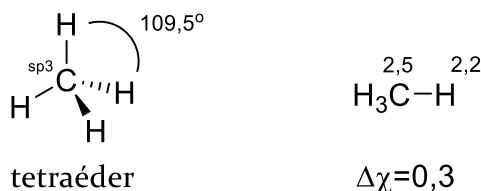


Schéma 3: Priestorové usporiadanie metánu a analýza elektronegativít väzby C-H v metáne

Reaktivita alkánov je kvôli pevným C-C a C-H väzbám veľmi chabá. Preto ich niekedy nazývame aj ako *parafíny* (z lat. *parum afinis* = málo reaktívny). Na ich porušenie je potrebné, aby zreagovali s tými najreaktívnejšími časticami – **radikálmi**. Ide o častice s nespáreným elektrónom, ktoré vznikajú tzv. *homolytickým štiepením* väzby. Ide o jeden z dvoch typov zánikov chemickej väzby, pri ktorom každý z atómov tvoriacich danú väzbu po jej zániku získa *rovnomerne* po jednom elektróne. Na takýto typ zániku väzby je potrebné dodať do systému veľké množstvo energie¹, a to predovšetkým prostredníctvom tepla (Δ) alebo svetla/UV žiarenia ($h\nu$).

Ide o prvý krok reakcií alkánov, ktorému hovoríme **iniciácia** a radikály, ktoré v nej vznikajú sa nazývajú iniciačné radikály. Ako prvú z reakcií alkánov si predstavíme **halogenáciu (bromácia, chlorácia)**.

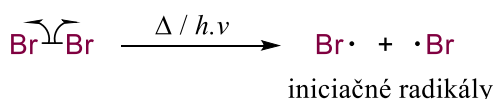


Schéma 4: Homolytické štiepenie väzby Br-Br iniciované zvýšenou teplotou, resp. UV žiarením - iniciácia bromácie alkánov

Ako už bolo spomenuté, takto vygenerované iniciačné radikály brómu môžu reagovať s alkánmi v dvoch tzv. **propagačných krokoch**. V prvom z nich dochádza k *homolyze* väzby C-H za vzniku molekuly HBr a reaktívneho intermediátu v podobe radikálu uhľovodíka. Ten následne reaguje s molekulou Br₂ za vzniku výsledného produktu v podobe brómalkánu a iniciačného radikálu, ktorý sa môže znova zapájať do

¹ Energia, ktorú je potrebné dodať na rozštiepenie chemickej väzby, sa nazýva *disociačná energia*. Naopak, energia, ktorá sa uvoľní pri vzniku novej chemickej väzby, sa nazýva *väzbová energia*.

prvého propagačného kroku². Takýmto spôsobom je zaručený cyklický reťazový priebeh reakcie.

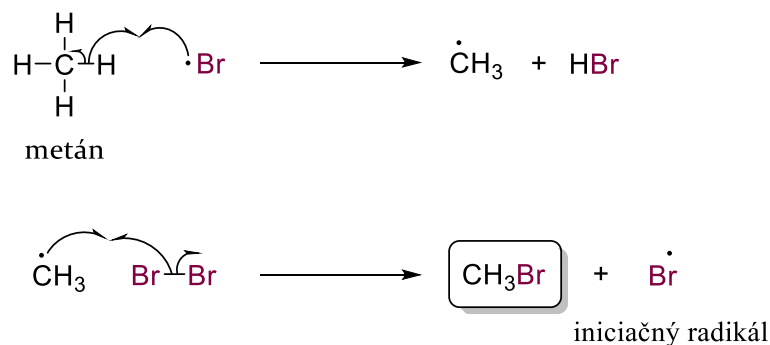


Schéma 5: Propagácia bromácie metánu

Posledným krokom bromácie alkánov je **terminácia**, počas ktorej dochádza ku vzájomnému vychytaniu radikálov za vzniku neutrálnych molekúl. Možnosti terminácie sú viaceré, preto okrem požadovaného brómalkánu vznikajú aj vedľajšie produkty v podobe etánu a molekulového brómu.

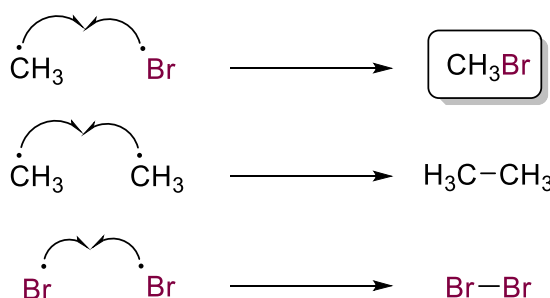


Schéma 6: Terminácia bromácie metánu

Pozrime sa na východiskovú látku (metán) a vzniknutý produkt (brómometán). Čo sa v priebehu reakcie vlastne stalo? Formálne môžeme povedať, že sme atóm vodíka nahradili atómom brómu a to v niekoľkých reakčných krokoch, v ktorých reagovali radikály. Z tohto dôvodu hovoríme, že **halogenácia (bromácia, chlorácia)** alkánov je **radikálová substitúcia (S_R)**.

Typickými reakciami alkánov sú **radikálové substitúcie (S_R)**, pre ktoré je charakteristické dodanie energie vo forme tepla (Δ) alebo svetla/UV žiarenia ($h\nu$)

² Opätovný vznik iniciačného radikálu môže slúžiť ako pomôcka na identifikáciu konca propagácie

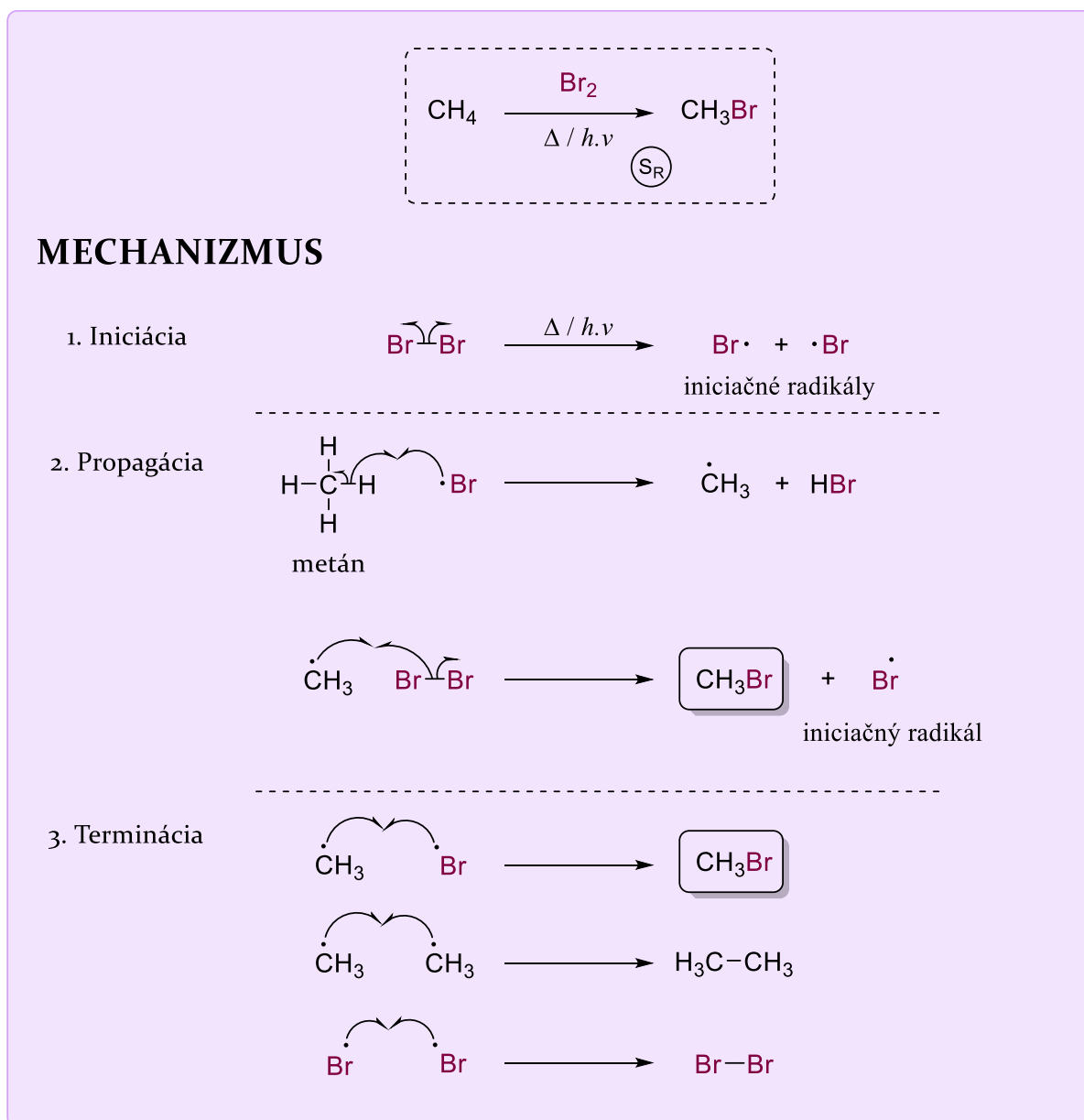


Schéma 7: Mechanizmus bromácie metánu ako radikálovej substitúcie (S_R)

Predstavili sme si mechanizmus bromácie metánu. Ukážme si tentokrát **chloráciu**, ktorá prebieha úplne identicky, ibaže ako východiskovú látku (substrát) tentokrát použijeme štruktúrne zložitejší alkán v podobe 2-metylbutánu.

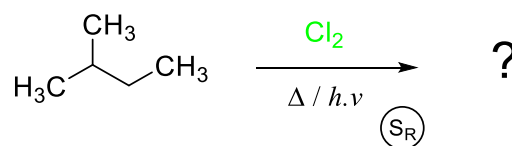


Schéma 8: Chlorácia 2-metylbutánom s neznámym produktom

Prvý iniciačný krok je rovnaký – v prítomnosti tepla (Δ) alebo svetla/UV žiarenia ($h\nu$) vzniká iniciačný radikál chlóru v dôsledku homolýzy väzby Cl-Cl.

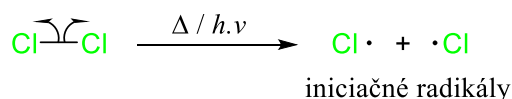


Schéma 9: Homolytické štiepenie väzby Cl-Cl iniciované zvýšenou teplotou, resp. UV žiarením - iniciácia chlorácie alkánov

Pri propagácii však narážame na nový problém. Ktorý z atómov vodíka má radikál chlóru vytrhnúť? A závisí vôbec na tom, pre ktorý sa rozhodne? Odpoveď sa skrýva v type vzniknutého intermediátu v podobe radikálu uhl'ovodíka.

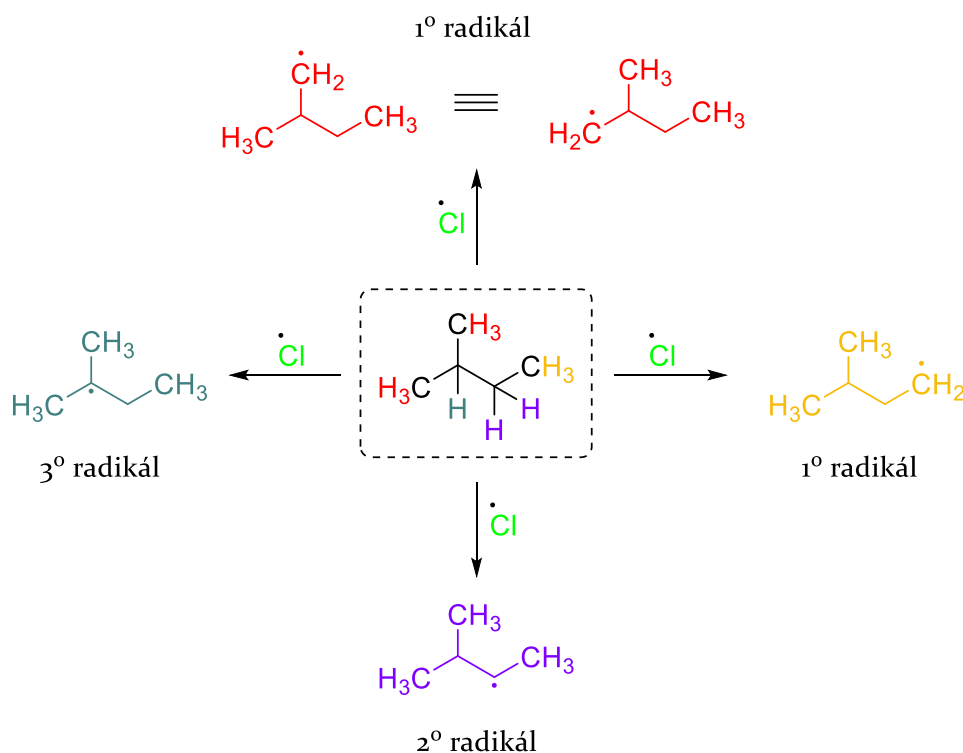


Schéma 10: Všetky možné vznikajúce intermediáty-radikály uhl'ovodíka v rámci propagácie chlorácie 2-metylbutánu

Zo schémy 10 možno vidieť, že niektoré radikály sú si navzájom odlišné. Líšia sa počtom alkylových zvyškov (substituentov). Primárne radikály (červenej a žltej farby) disponujú len jedným substituentom, zatiaľ čo sekundárny radikál (fialovej farby) dvomi a terciárny radikál (zelenej farby) dokonca až tromi. V závislosti od počtu substituentov radikálu je možné určiť ich **stabilitu**.

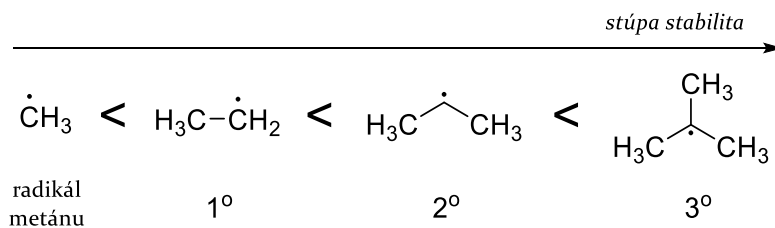


Schéma 11: Stabilita radikálov v závislosti od počtu substituentov

*Radikálové substitúcie (S_R) sa riadia pravidlom, že hlavným produktom bude ten, ktorý vznikol z **najstabilnejšieho** radikálu.*

Na základe tohto pravidla môžeme tvrdiť, že hlavným produktom chlorácie 2-metylbutánu bude 2-chlór-2-metylbután, ktorý vznikol z najstabilnejšieho 3° radikálu zelenej farby.

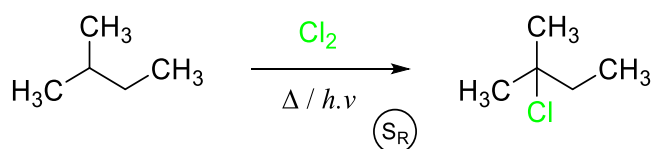


Schéma 12: Chlorácia 2-metylbutánu za vzniku 2-chlór-2-metylbutánu

DO DETAILU

Rôzna stabilita radikálov je podmienená schopnosťou substituentov stabilizovať tieto elektrón-deficitné častice. Základom stabilizácie je tzv. *hyperkonjugálny efekt* (*hyperkonjugácia*). Ide o prekryv poloobsadeného 2pz atómového orbitálu (AO) radikálu uhlíka s väzbovým σ molekulovým orbitálom (MO) väzby C-H susedného substituenta. Týmto vzájomným prekryvom dochádza k dodávaniu elektrónovej hustoty do poloobsadeného (elektrón-deficitného) 2pz AO. Inými slovami, čím viac alkylových substituentov v okolí radikálu, tým viac vzájomných prekryvov spomínaných orbitálov, tým silnejšia *hyperkonjugácia*, a tým *stabilnejší* radikál. Z tohto dôvodu je 3° radikál s tromi substituentmi stabilnejší než 1° radikál s iba jedným substituentom.

Reakciou 4-metylpent-1-énu v podmienkach typických pre bromáciu (S_R) by mal vzniknúť ten produkt, ktorému predchádzal najstabilnejší radikál. V tomto prípade by malo ísť znova o 3° radikál, ktorý následne poskytne očakávaný 4-brom-4-metylpent-1-én. Namiesto neho však vzniká iný produkt, a to 3-brom-4-metylpent-1-én. *Ako je možné, že reakcia poskytla produkt, ktorý vznikol z menej stabilného sekundárneho radikálu?*

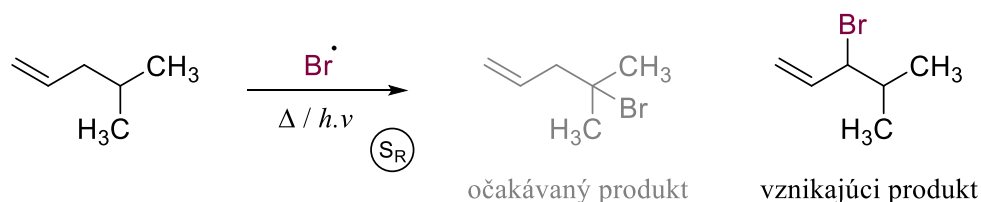


Schéma 13: Bromácia (S_R) 4-metylpent-1-énu s dôrazom na vznikajúci produkt

Podme sa pozrieť na radikál, ktorého vznik v rámci propagácie predchádza vzniku samotného produktu. Na prvý pohľad sa môže skutočne zdať, že ide o 2° radikál. Všimnime si však substituent susediaci zľava. Nejde o alkyl, ale o alkenyl³, ktorému hovoríme **alyl**. Vznikajúci radikál je preto 2° **alylový radikál** a ten, ako už tušíte, je **stabilnejší** než 3° radikál.

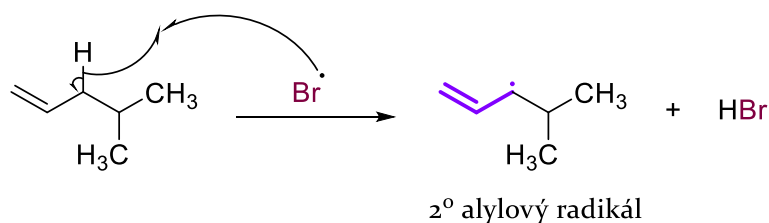


Schéma 14: Vznik 2° alylového radikálu v rámci propagácie alylovej bromácie (S_R) 4-metylpent-1-énu

Je dôležité poznamenať, že pri tomto type bromácie, tzv. **alylovej bromácie**, sa používa špeciálne bromačné činidlo v podobe *N*-brómsukcínimidu (**NBS**). V prípade použitia molekulového brómu Br_2 totižto dochádza ku vzniku *nežiadúceho* adičného produktu.

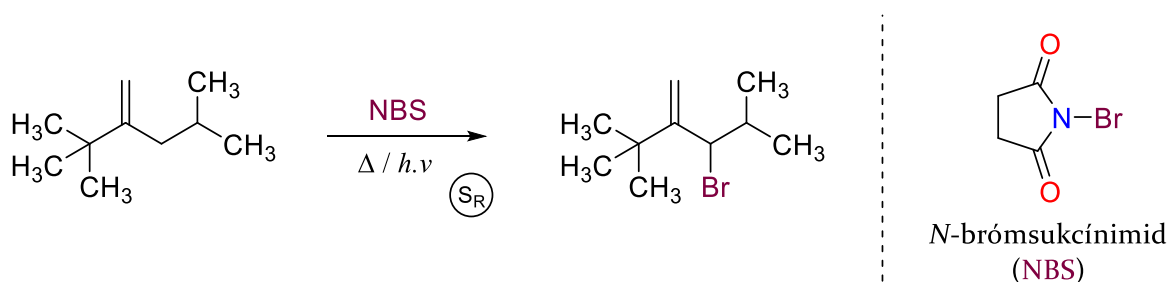


Schéma 15: Alylová bromácia 2-tercbutyl-4-metylpent-1-énu s využitím NBS

Ako poslednú radikálovú substitúciu zo série halogenácií si ukážeme chloráciu (S_R) (2-metylpent-4-én-1-yl)benzénu. Na základe poznatku o alylovom radikále by sme

³ Zvyšky od alkénov sa nazývajú alkenyly. Budú spomínané v ďalšej podkapitole.

očakávali, že radikálová substitúcia atómu vodíka za atóm chlóru prebehne na susednom atóme uhlíka vzhľadom na dvojité väzbu. Tento produkt však nepozorujeme. Namiesto neho vzniká chlór-derivát, ktorý disponuje atómom chlóru vedľa benzénového kruhu. Odpoveď opäť tkvie v type radikálu, z ktorého príslušný produkt vznikol.

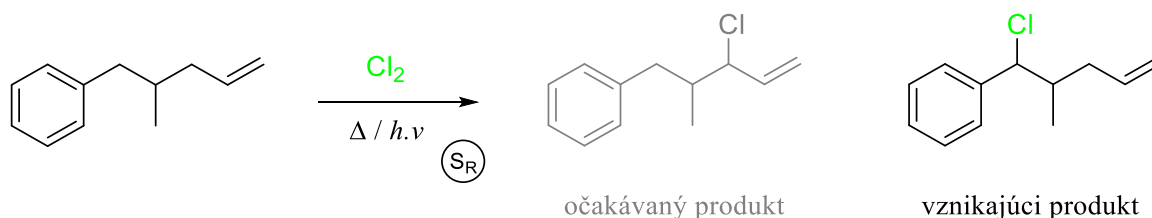


Schéma 16: Chlorácia (2-metylpent-4-én-1-yl)benzénu s dôrazom na vznikajúci produkt

Na prvý pohľad sa opäť zdá, že ide o 2° radikál. Všimnime si však substituent susediaci zľava. Znova nejde o alkyl, ale tentokrát o aryl⁴, ktorému hovoríme **benzyl**. Vznikajúci radikál je preto 2° **benzylový radikál** a ten je zo všetkých doposiaľ uvedených radikálov **najstabilnejší**. Preto výhradne vzniká (1-chlór-2-metylpent-4-én-1-yl)benzén.

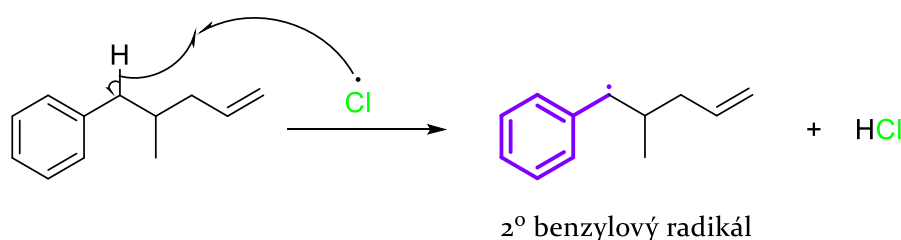


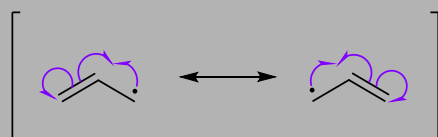
Schéma 17: Vznik 2° benzylového radikálu v rámci propagácie chlorácie (S_R) (2-metylpent-4-én-1-yl)benzénu

DO DETAILU

Alylový a **benzylový** radikál je v porovnaní s terciárnym **stabilnejší** kvôli efektívnejšiemu typu stabilizácie. Pri 1°, 2° a 3° radikále sme pozorovali stabilizáciu *hyperkonjugáciou* ako dôsledok dodávania elektrónovej hustoty susednými alkylovými substituentami. Alylové či benzylové substituenty však stabilizujú elektrón-deficitný radikál tzv. *rezonanciou*. Ide o delokalizáciu elektrónov, ktoré tvoria násobnú π -väzbu daného substituenta, cez viacero atómov, čím sa znižuje energia systému. Inými slovami, energetický zisk v dôsledku stabilizácie *rezonanciou* je vyšší než v prípade stabilizácie *hyperkonjugáciou*.

⁴ Zvyšky od arénov sa nazývajú aryle. Budú spomínané v ďalšej podkapitole.

Delokalizáciou elektrónov vznikajú tzv. krajné *rezonančné štruktúry*, ktoré ilustrujú ich neustály pohyb. Tieto štruktúry sú však nesprávne a používame ich len pre naše potreby. Predstava, ktorá má najbližšie k realite je tzv. *rezonančný hybrid*, ktorý naznačuje rovnomernú distribúciu elektrónovej hustoty.

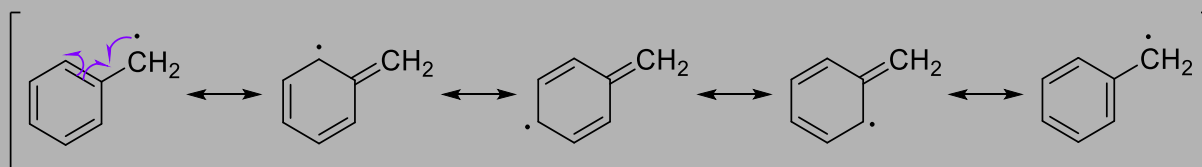


rezonančné (mezoméne) štruktúry
alylového radikálu



rezonančný hybrid

Benzylový radikál je stabilnejší než **alylový** pre jednoduché pravidlo: *čím viac rezonančných štruktúr vieme napísať, tým je systém stabilnejší*. Ako možno vidieť, v prípade alylového radikálu vieme napísať len 2 rezonančné štruktúry, zatiaľ čo pri benzyle až 5.



rezonančné (mezoméne) štruktúry
benzylového radikálu

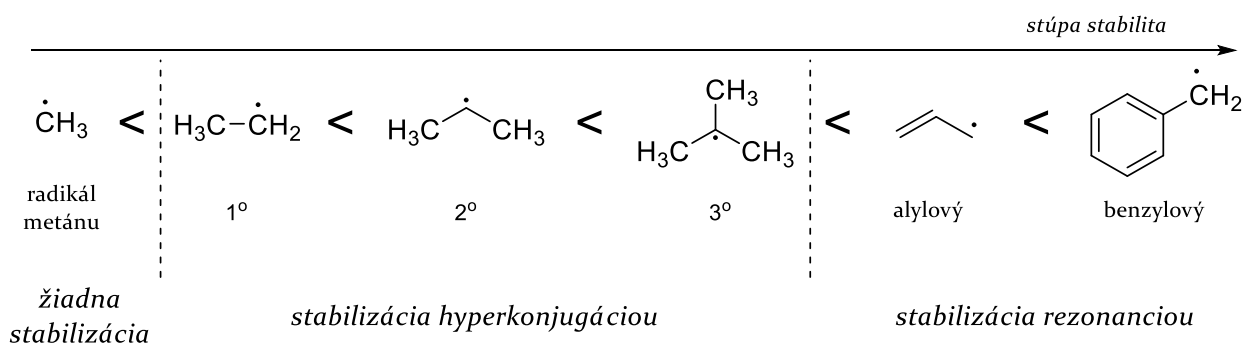


Schéma 18: Stabilita radikálov

Z doposiaľ uvedených radikálových substitúcií (S_R) uhľovodíkov je potrebné si všimnúť, že iniciačný radikál halogénu v propagácii **zakaždým** vytrháva atóm vodíka, ktorý sa viaže na **sp^3 hybridizovaný atóm uhlíka** ($\text{Csp}^3\text{-H}$) a **nikdy** nie na atóm uhlíka s hybridizáciou sp^2 alebo sp . Dôvodom je vznik veľmi nestabilných radikálov, ktoré sú tak nestabilné, že daný proces ani len neprebíha.

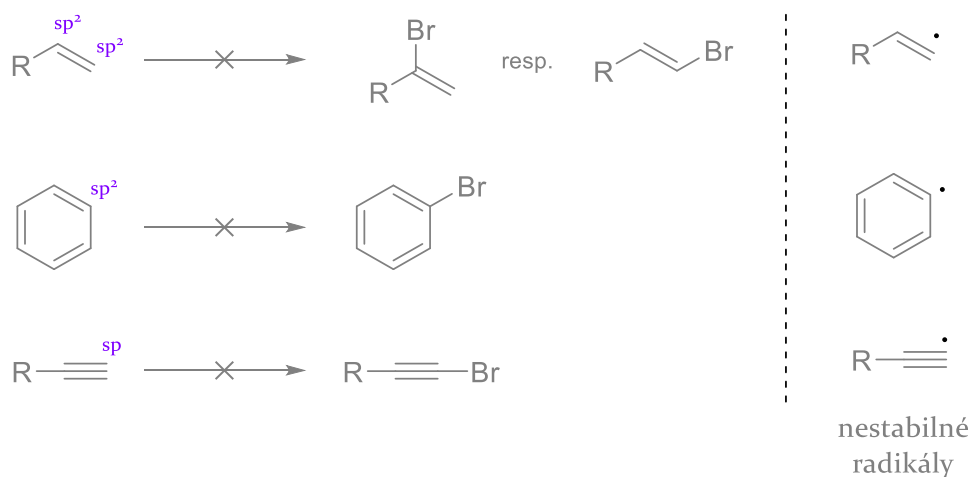


Schéma 19: Radikálové substitúcie (S_R) neprebiehajú na Csp^2-H a $Csp-H$ v dôsledku nestabilných radikálov

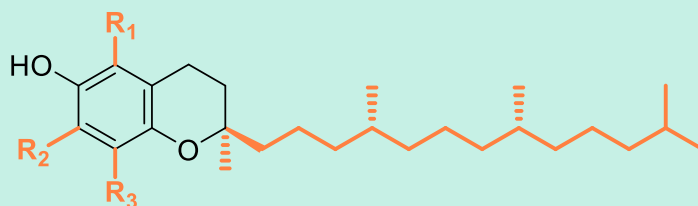
Ďalšími, menej významnými radikálovými substitúciami (S_R) alkánov sú **sulfochlorácia** a **nitrácia**. Bližšie sa im venuje učebnica *Organická chémia pre farmaceutov*, Ferdinand Devínsky a kolektív.

Acido-bázické vlastnosti

Nepolárne kovalentné C-H väzby v alkánoch sú tak pevné, že žiadna Brønstedova báza nie je dostatočne silná na to, aby tento atóm vodíka vytrhla. Atómy vodíka v alkánoch možno označiť za najmenej kyslé vôbec. Z tohto dôvodu sa tieto uhľovodíky *nesprávajú* ako Brønstedove kyseliny. Keďže atómy uhlíka nemajú žiadne voľné elektrónové páry, alkány sa *nesprávajú* ani ako Brønstedove či Lewisove bázy. Orbitály jednotlivých atómov v štruktúrach týchto alifatických uhľovodíkov sú plne zaplnené, a tak *nemôže ísť* ani o Lewisove kyseliny. Z uvedeného vyplýva, že alkány sú acido-bázicky bezvýznamné a *nebudú* poskytovať žiadne *acido-bázické reakcie*. Kvôli ich nízkej reaktivite sa ich kvapalné formy používajú ako **nepolárne solventy**.

BIOLOGICKÝ VÝZNAM

Voľné radikály, ktoré vznikajú ako vedľajšie produkty biochemických dejov v bunkách, vyvolávajú oxidačný stres, ktorý môže viesť k mnohým poškodeniam bunkových štruktúr, a tým pádom aj k rôznym zdravotným komplikáciám a ochoreniam. Obranné mechanizmy buniek, ktoré tieto radikály vychytávajú, sa nazývajú *antioxidanty*. Medzi prirodzene v bunkách vyskytujúce sa antioxidanty patrí *glutatión* či rôzne enzýmy. Je preto dôležité, aby sme antioxidanty prijímali zo stravy, prípadne vo forme výživových doplnkov. Patria medzi ne aj **vitamíny triedy E** (*tokoferoly*), ktorých štruktúra je založená na dlhom postrannom alifatickom reťazci a rôznych substituentoch na benzénovom jadre.



Základná štruktúra vitamínov triedy E

SÚHRN

Alkány patria medzi **alifatické nasýtené uhľovodíky**

Názvoslovie alkánov tvoríme pomocou prípony **-án**

Zvyšky od alkánov sa nazývajú **alkyly** a vo všeobecnosti ich značíme **-R**

Atómy uhlíka alkánov majú hybridizáciu **sp³**, čím je podmienený ich **tetraédrický tvar**

Alkány, nazývané aj ako *parafíny*, sú **málo reaktívne**

Typickými reakciami alkánov sú **radikálové substitúcie (S_R)**, pre ktoré je charakteristické dodanie energie vo forme tepla (Δ) alebo svetla/UV žiarenia ($h\nu$)

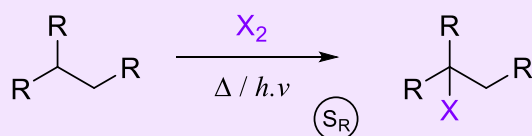
Medzi S_R reakcie patria: **halogenácie** (bromácia, chlorácia), **chlórsulfonácia** a **nitrácia**

Radikál je elektrón-deficitná, reaktívna častica s nespáreným elektrónom, ktorá vzniká v dôsledku homolytického štiepenia väzby

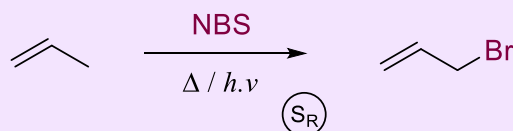
Stabilita radikálov stúpa smerom od radikálu metánu, cez 1°, 2°, 3°, alylový až po benzylový radikál

S_R reakcie prebiehajú **iba na Csp³**

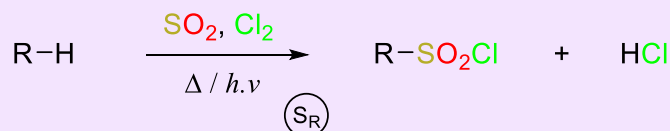
1. Halogenácia (bromácia, chlorácia)



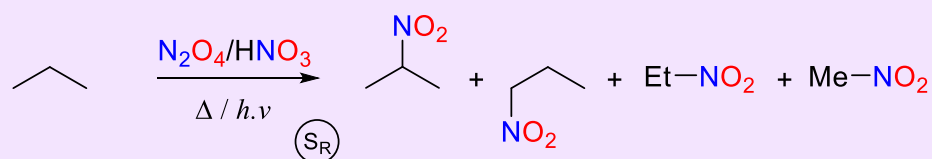
2. Alylová bromácia



3. Sulfochlorácia



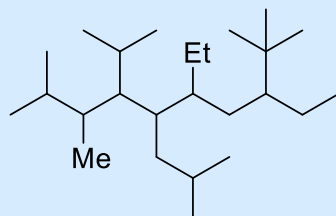
4. Nitrácia



PROBLÉMY

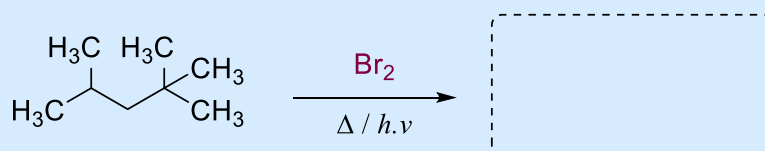
Problém 1.1.1

Pomenuj príslušný alkán.



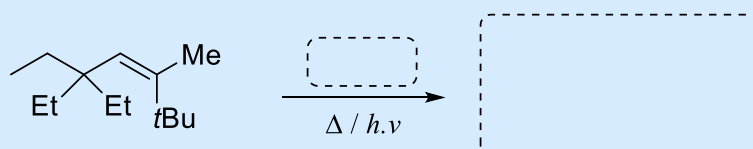
Problém 1.1.2

Doplň produkt reakcie a odôvodni jeho vznik na základe stability vznikajúceho radikálu. Urči typ reakcie vzhľadom na jej mechanizmus. Pomenuj východiskovú látku (substrát).



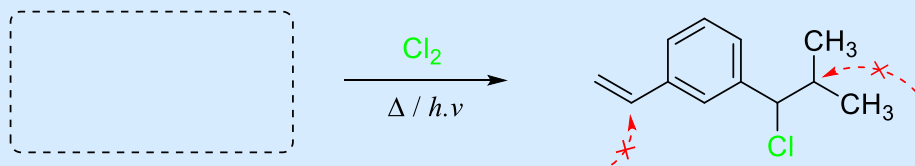
Problém 1.1.3

Doplň produkt a reakčné podmienky alylovej bromácie.



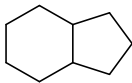
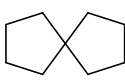
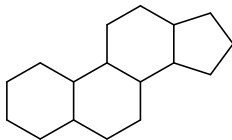
Problém 1.1.4

Doplň východiskovú látku (substrát) a urči typ reakcie vzhľadom na jej mechanizmus. Vysvetli chemoselektivitu (pozíciu atómu chlóru) v produkte. Prečo reakcia nemôže prebehnúť na atómoch uhlíka, voči ktorým smerujú červené šípky?



1.2 CYKLOALKÁNY

Klasifikácia

MONOCYKLICKÉ	BICYKLICKÉ			POLYCYKLICKÉ
	 fúzované	 mostíkové	 spiro	

Názvoslovie

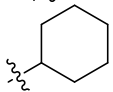
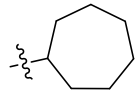
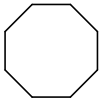
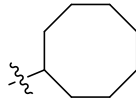
cyklopropán		cyklopropyl	
cyklobután		cyklobutyl	
cyklopentán		cyklopentyl	
cyklohexán		cyklohexyl	
cykloheptán		cykloheptyl	
cyklooktán		cyklooktyl	

Schéma 20: Názvy monocyklických cykloalkánov tvoríme obdobne ako v prípade alkánov, ibaže s pridaním predpony **cyklo-**, a ich zvyšky pomocou prípony **-yl**

Názvoslovie **fúzovaných** bicyklov tvoríme pomocou predpony **bicyklo-**, za ktorou nasleduje hranatá zátvorka s počtom atómov tvoriacich jednotlivé kruhy. *Nezahrňujeme* do nich z spoločné atómy uhlíka, ktorými sú tieto dva kruhy spojené. Prvé číslo zohľadňuje počet atómov tvoriacich väčší kruh, druhé číslo predstavuje počet atómov tvoriacich menší z kruhov. V poradí tretie číslo je v prípade fúzovaných bicyklov vždy nula, nakoľko žiadny atóm netvorí mostík. Naopak, pri **mostíkových** bicykloch je toto číslo zakaždým *nenuľové* a zohľadňuje počet atómov, ktoré tvoria mostík.

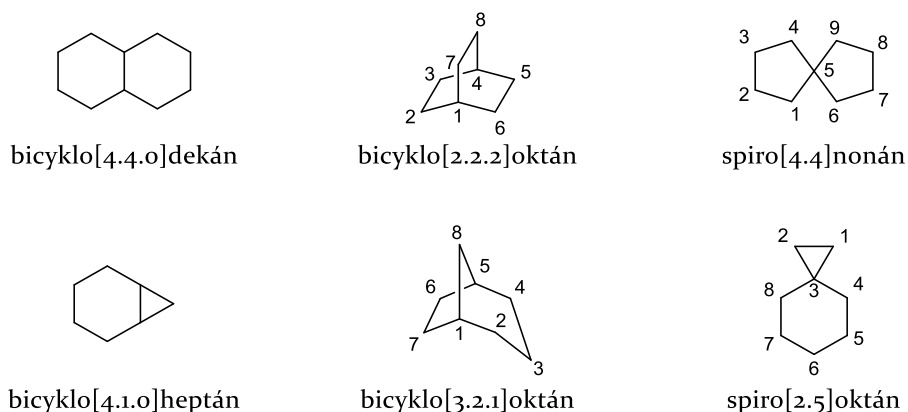


Schéma 21: Názvoslovie a číslovanie fúzovaných, mostíkových a spiro bicyklických uhľovodíkov

Spirocyclické uhľovodíky využívajú predponu **spiro-**, za ktorou nasleduje obdobná hranatá zátvorka s *počtom* atómov tvoriacich jednotlivé kruhy, avšak tentokrát sa ako prvý čísľuje *menší* z kruhov a až následne ten *väčší*. Samozrejme, opäť s dôrazom na fakt, že spoločný atóm (spiroatóm) sa pri počítaní veľkosti kruhov *nezapočítava*.

Názov vo všetkých troch prípadoch končí pomenovaním typickým pre alkány s príponou **-án**, pričom pomenovanie zohľadňuje *celkový počet* atómov uhlíka vrátane *tých spoločných*, ktoré sme pri číslach v zátvorkách neuvažovali.

Reaktivita

Reaktivita cykloalkánov je v dôsledku rovnako nepolárnych kovalentných C-C a C-H väzbám identická s reaktivitou alkánov. Typickými reakciami sú pre nich preto **radikálové substitúcie (S_R)**, z ktorých najvýznamnejšie sú **halogenácie** (bromácia, chlorácia) v prítomnosti tepla (Δ) alebo svetla/UV žiarenia ($h\nu$). Mechanizmus je identický, a preto je zbytočné ho znova uvádzať. S_R reakcie cykloalkánov rovnako dodržujú pravidlo týkajúce sa vzniku najstabilnejšieho radikálu.

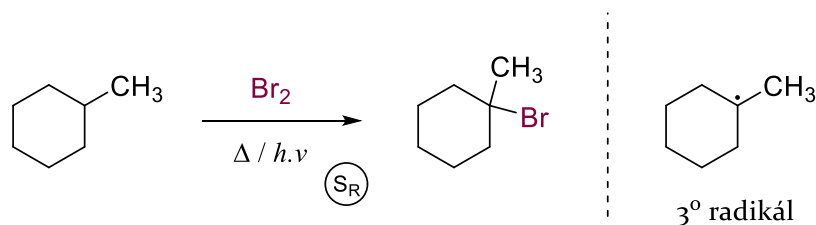


Schéma 22: Bromácia (S_R) 1-metylcyklohexánu za vzniku 1-bróm-1-metylcyklohexán

Novými pre nás budú **adičné reakcie** cyklopropánu a cyklobutánu. *Prečo práve tieto cykloalkány?* Súvisí to s ich štruktúrou, presnejšie väzbovými uhlami, ktorých dôsledok je tzv. *kruhové (uhlové) pnutie*.

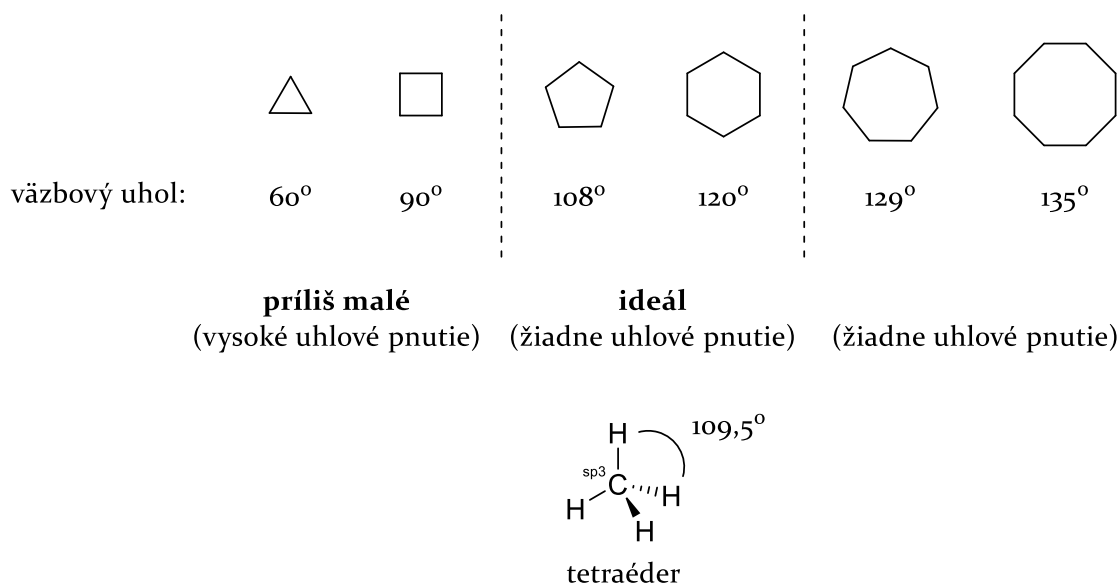


Schéma 23: Väzbové uhly jednotlivých cykloalkánov v porovnaní s ideálnym väzbovým uhlom 109,5° v molekule metánu

Vysoké kruhové (uhlové) pnutie malých kruhov zvyšuje energiu systému, čoho dôsledkom je ich vyššia reaktivita. Cyklopropán a cyklobután preto budú mať tendenciu *otvárať sa*, aby znížili svoj energetický stav uvoľnením energie. Otváranie kruhu pozorujeme pri adičných reakciách v podobe **bromácie** (adícia Br₂) v prítomnosti Lewisovej kyseliny FeBr₃ bez prítomnosti svetla/UV žiarenia (resp. v tme) a **hydrobromácie** (adícia HBr). Produktami týchto reakcií sú príslušné brómalkány.

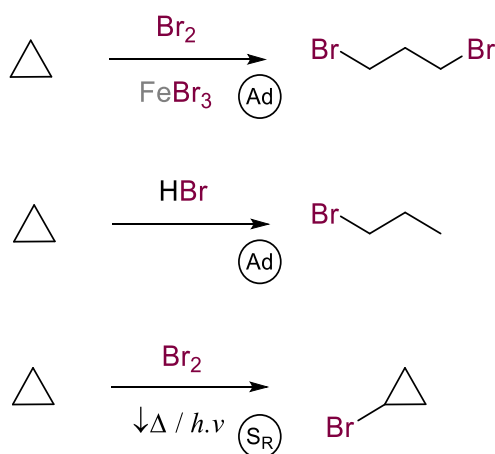


Schéma 24: Reakcie cyklopropánu

Avšak v podmienkach typických pre radikálovú substitúciu (S_R) cyklopropán ešte vždy reaguje ako všetky zvyšné alkány či cykloalkány, a síce zo zachovaním kruhu. (Znížená reakčná teplota potláča otvorenie napnutého kruhu.)

Ďalšou a poslednou reakciou, ktorá je špecifická pre cyklopropán a cyklobután je ich **hydrogenácia** (adícia vodíka, resp. redukcia) v prítomnosti molekulového vodíka H_2 a kovového katalyzátora v podobe niklu za zvýšenej reakčnej teploty. Obdobne ako v predošlom prípade dochádza k ich otvoreniu.

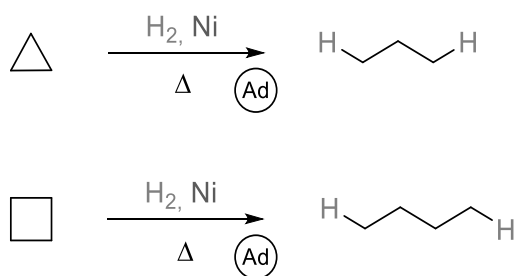
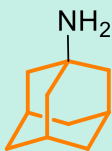


Schéma 25: Hydrogenácia cyklopropánu a cyklobutánu

BIOLOGICKÝ VÝZNAM



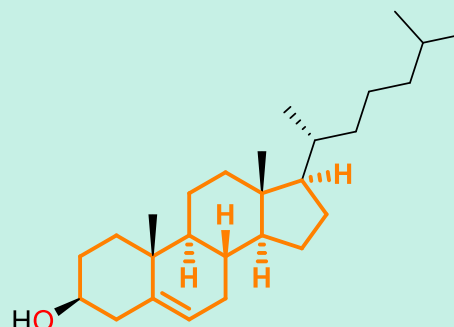
adamantán



amantadín
(PK-Merz®, Viregyt®-K)

Adamantán je farmaceuticky významný tricyklický uhl'ovodík, ktorý je tvorený 3 fúzovanými cyklohexánovými kruhmi. Jeho amínový derivát s názvom **amantadín** sa používa na liečbu príznakov Parkinsonovej choroby a tiež ako prevencia pred chrípkou typu A.

Cholesterol je jeden zo steroidov, ktorého základná štruktúra s názvom **gonán** je odvodená od 3 fúzovaných cyklohexánových kruhov a jedného 5-článkového kruhu. Ide o prekursor pre biosyntézu biologicky významných látok ako steroidné hormóny, žľové kyseliny a vitamín D.



cholesterol

SÚHRN

Cykloalkány patria medzi **alicyklické nasýtené uhľovodíky**

Delíme ich na **monocyklické**, **bicyklické** (fúzané, mostíkové, spiro) a **polycyklické**

Názvoslovie monocyklických cykloalkánov tvoríme pomocou predpony **cyklo-**, v prípade bicyklických cykloalkánov pomocou predpony **bicyklo-**, resp. **spiro-**, pokračujúc očíslovaním jednotlivých kruhov a príponou **-án**

Atómy uhlíka cykloalkánov majú hybridizáciu **sp³**, no ich priestorová štruktúra je podmienená **väzbovým uhlom**

Cykloalkány sú, obdobne ako alkány, pomerne **málo reaktívne**

Typickými reakciami cykloalkánov sú **radikálové substitúcie (S_R)**, pre ktoré je charakteristické dodanie energie vo forme tepla (Δ) alebo svetla/UV žiarenia ($h\nu$)

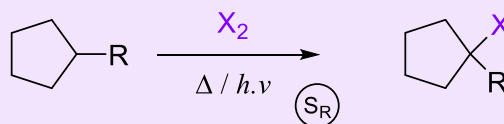
Medzi S_R reakcie cykloalkánov patria predovšetkým **halogenácie** (bromácia, chlorácia)

S_R reakcie prebiehajú **iba na Csp³**

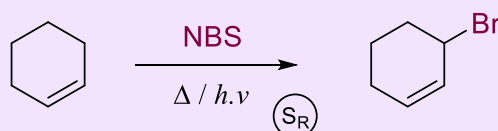
Cyklopropán a cyklobután poskytujú okrem S_R reakcií aj **adičné reakcie** (bromácia, hydrobromácia, hydrogenácia), pri ktorých dochádza k otvoreniu kruhu

RADIKÁLOVÉ SUBSTITÚCIE

1. Halogenácia (bromácia, chlorácia)

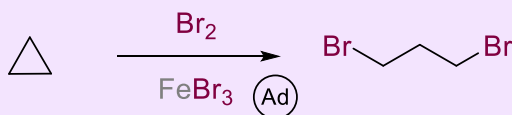


2. Alylová bromácia

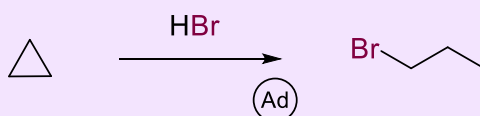


ADÍCIE

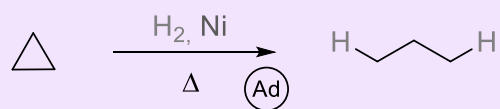
1. Bromácia cyklopropánu



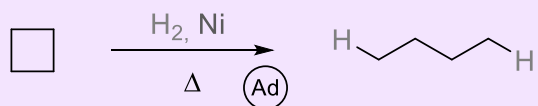
2. Hydrobromácia cyklopropánu



3. Hydrogénácia (redukcia) cyklopropánu



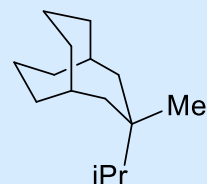
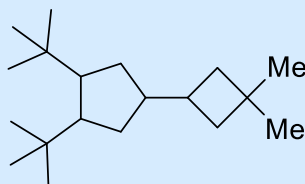
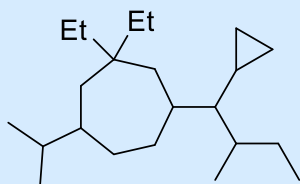
4. Hydrogénácia (redukcia) cyklobutánu



PROBLÉMY

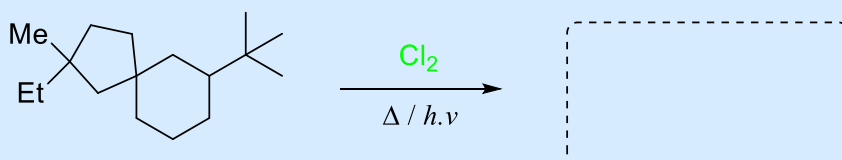
Problém 1.2.1

Pomenuj príslušné substituované cykloalkány.



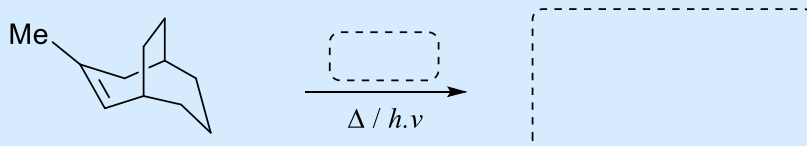
Problém 1.2.2

Doplň produkt reakcie a odôvodni jeho vznik na základe stability vznikajúceho radikálu. Urči typ reakcie vzhľadom na jej mechanizmus. Pomenuj východiskovú látku (substrát).



Problém 1.2.3

Doplň produkt a reakčné podmienky alylovej bromácie.



Problém 1.2.4

Doplň produkt reakcie a odôvodni jeho vznik na základe stability vznikajúceho radikálu. Urči typ reakcie vzhľadom na jej mechanizmus.

