

Univerzita Pardubice

Fakulta filozofická

**Příprava učebního textu Organokovové sloučeniny pro
předmět Organická chemie na středních školách**

AUTOR PRÁCE: Ing. Jan Bartáček

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. PhDr. Karel Rýdl, CSc.

2020

University of Pardubice

Faculty of Arts and Philosophy

**Proposal of teaching materials on Organometallics for
the high-school subject Organic chemistry**

AUTHOR: Ing. Jan Bartáček

SUPERVISOR: prof. PhDr. Karel Rýdl, CSc.

2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Jan Bartáček

Souhrn

Závěrečná práce doplňkového pedagogického studia je zaměřena na zpracování kapitoly organokovové sloučeniny, pro předmět Organická chemie, formou učebního textu.

Práce je zaměřena na chemii organohořečnatých, organolithných a organozinečnatých sloučenin, úvod do organických sloučenin bóru a moderních aplikacích přechodných kovů, včetně průmyslových aplikací.

Klíčová slova:

Učební text; Organická chemie; Průmyslová katalýza; Organokovové sloučeniny; Organoprvkové sloučeniny.

Summary

The final thesis for supplementary pedagogic studies focuses on preparation of teaching materials on the organometallic chemistry topic for the Organic chemistry subject. This thesis deals mainly with organomagnesium, organolithium and organozinc compounds. Introduction into organoboron chemistry and modern application of transition metals, including its industrial application, is included.

Keywords:

Didactic text; Organic chemistry; Industrial catalysis; Organometallic compounds; Organoelement compounds.

Obsah

ÚVOD	9
1 UČEBNÍ TEXT.....	10
1.1 Funkce učebnic	10
1.2 Strukturní prvky učebnic	11
1.3 Vlastnosti učebního textu.....	11
1.4 Pravidla pro tvorbu textu učebnic	12
1.5 Teorie učení z textu.....	13
2 NÁVRH UČEBNÍHO TEXU.....	14
2.1 Úvod.....	14
2.2 Definice problematiky chemie organokovových sloučenin	15
2.2.1 Definice organokovových/organoprvkových sloučenin.....	16
2.2.2 Vazba uhlík–kov.....	17
2.2.3 Bazicita vs. nukleofilita	18
2.3 Názvosloví organokovových sloučenin	19
2.4 Polární organokovové sloučeniny	19
2.4.1 Příprava polárních organokovů	19
2.4.2 Syntetické využití polárních organokovů	23
2.5 Organické sloučeniny bóru	30
2.6 Moderní a průmyslové aplikace organokovových činidel.....	34
3 DIDAKTICKÝ ROZBOR	40
3.1 Střední průmyslová škola chemická Pardubice.....	40

3.2	Komu je tento studijní text určen	40
3.3	Didaktická analýza předkládaného textu.....	41
3.4	Další dostupný didaktický materiál	42
4	ZÁVĚR	45
5	PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY	46

Poděkování

Chtěl bych poděkovat prof. PhDr. Karlu Rýdlovi, CSc. za konzultaci této závěrečné práce a všechny cenné náměty a připomínky. Je mi ctí, že jsem mohl čerpat z jeho bohatých pedagogických zkušeností.

Úvod

Závěrečná práce doplňkového pedagogického studia je zaměřena na přípravu učebního textu kapitoly organokovové sloučeniny, pro předmět Organická chemie.

Text je věnován významným organohořecnatým, organolithným a organozinečnatým sloučeninám. Je zde také obsažen úvod do organických sloučenin bóru a základní informace o moderních aplikacích přechodných kovů, včetně průmyslových aplikací.

Cílem této práce je příprava textu, který rozšíří současnou výuku problematiky organokovových sloučenin na středních školách chemického zaměření. Může se stát odrazovým můstkem pro hlubší studium moderní organické chemie.

1 Učební text

Didaktický (nebo též pedagogický) text je text, plnící pedagogickou funkci. Je definován minimálně třemi charakteristikami [1]:

- Vyjádření v přirozeném nebo symbolickém jazyce (např. chemické nebo matematické vzorce),
- Obsahuje verbální (verbálně-obrazové) informace,
- Je určen k (samo)učení, (sebe)vzdělávání, (sebe)výchově a kulturnímu rozvoji.

Užším pojmem je učebnicový text, kdy se jedná o didaktický text zpracovaný ve formě učebnice. Dále též existují texty učebnicového typu, kdy se jedná o texty, mající náležitosti učebnicového textu, avšak nejsou ve formě tištěné učebnice ale např. elektronicky [1].

1.1 Funkce učebnic

Funkce učebnic bývá vztahována k subjektům, které učebnici využívají [2]:

- Žáci: učebnice je pramen, ze kterého se žáci učí.
- Učitelé: učebnice je pramen, podle kterého plánují obsah učiva i přímou prezentaci ve výuce a hodnocení výsledků žáků.

Dle Zujevi funkčně strukturální analýzy plní učebnice následující funkce [2]:

- Informační: Vymezuje obsah vzdělávání – obsahově i dávkováním.
- Transformační: Poskytuje didaktickou transformaci odborných informací do formy, přístupné žákům.
- Systematizační: Člení učivo do jednotlivých ročníků, stupňů školy a vymezuje posloupnost částí učiva.
- Zpevňovací a kontrolní: Pod vedením učitele umožňuje žákům osvojování poznatků, jejich procvičování i kontrolu jejich osvojení (formou úkolů).
- Sebevzdělávací: Stimuluje žáky k samostatné práci a vytváří motivaci a potřeby poznávání.
- Integrační: Poskytuje základ pro chápání a integraci informací z jiných pramenů.
- Koordinační: Zajišťuje koordinaci využívání návazných didaktických prostředků.
- Rozvojově výchovná: Přispívá k vytváření rysů „harmonicky rozvinuté osobnosti“ žáků.

Tyto funkce nemusí být v každé učebnici zastoupeny stejnou měrou, v závislosti např. na stupni školy či vyučovacím předmětu [2].

1.2 Strukturní prvky učebnic

Analýzou učebnic přírodovědných předmětů byly vymezeny charakteristické složky učebnic, které značně odpovídají funkcím, které by měly učebnice plnit [3]:

- Výkladové složky
 - Výkladový text (základní či objasňující text, vzorové úlohy, aplikace v praxi, shrnutí či přehledy poznatků)
 - Doplnující text (motivační texty, rozšiřující či historické poznámky, ilustrační příklady)
 - Vysvětlující text (vysvětlení cizích slov, poznámky pod čarou či popisky obrázků)
- Obrazový materiál
 - Navazující na věcný obsah výkladových složek (schémata, náčrty, grafy atd.)
 - Doplnující ilustrace (motivační fotografie atd.)
 - Grafické symboly usnadňující orientaci (piktogramy)
- Nevýkladové složky
 - Procesuální aparát (prvky stimulující činnost žáka – otázky a úlohy, odpovědi a řešení, návody k činnostem, pokyny typu „zapište si“)
 - Orientační aparát (prvky umožňující orientaci v učebnici – nadpisy, textové odkazy, rejstřík, obsah atd.)

Každá z těchto složek má svou funkci a všechny jsou dohromady provázány logickými vazbami a tvoří celek. Rozhodující je taktéž typografické zpracování, díky kterému může být dosahováno např. snadného odlišení nejdůležitějších informací od doplňujících, či rozšiřujících [3].

1.3 Vlastnosti učebního textu

Pro text učebnicového typu udává Mareš tři základní vlastnosti, které musí splňovat: intencionálnost, regulativnost a obtížnost [1].

Intencionálnost značí komunikační záměr autora předat vybrané a ověřené poznatky (či dovednosti) žákům určitého věku, vzdělání a kognitivních schopností. Rovněž je v tomto pojmu zahrnut zájem naučit stanovený rozsah znalostí z konkrétního předmětu, případně integrace znalostí z více vyučovacích předmětů. v širším slova smyslu také předat jisté hodnoty, postoje, naučit žáky práci s textem či učit se učit [1].

Regulativnost je schopnost textu usměrňovat žáka ve studiu, bez zásahu další osoby. Jedná se o soubor regulačních prvků, zabudovaných do textu. Může se jednat o textové signály, pokyny, značky usnadňující organizaci ale také kontrolní otázky, vzorová řešení úloh či shrnující přehledy [1].

Obtížnost textu by měla být taková, že bude pro daného žáka přiměřená. Toto hledisko je vždy relativní avšak existují snahy najít objektivní kritérium, podle kterého bude možné srovnat texty z hlediska obtížnosti [1].

Mezi další atributy, které by měl didaktický text vykazovat patří: čtivost, kohezivnost, koherentnost a intertextovost [1].

Text by měl být pro žáky čtivý a srozumitelný. Čtivost může být hodnocena např. podle délky použitých slov, či vět, složitostí souvětí. Dále pak užíváním titulků a mezititulků.

Kohezivnost neboli vnitřní soudržnost textu je vlastnost, kdy jsou zcela jasné vztahy mezi větami, kdy si žák nemusí domýšlet, jaký vztah byl zamýšlen. Málo kohezivní text dá žákovi více námahy při čtení a hrozí, že některé vztahy nevyhodnotí správně [1].

Koherentnost značí tematickou spojitost textu, kdy text by měl postupně prezentovat jednotlivá témata v jejich návaznosti na sebe. Nemělo by docházet k existenci skoků, kdy se v dané kapitole předpokládá znalost, která je vyložena až o několik kapitol později. Intertextovost na koherentnost do jisté míry navazuje, avšak v širším měřítku. Tímto pojmem je míněna promyšlená návaznost na znalosti z jiných vyučovacích předmětů, či na již dříve získané znalosti [1].

1.4 Pravidla pro tvorbu textu učebnic

Průcha doporučuje postupy pro tvorbu učebnic ve třech celcích [2]: obecná pravidla, jazykové ztvárnění a autodiagnostika textu.

V obecné rovině doporučuje mít při psaní textu na zřeteli čtenáře. Zdůrazňuje nutnost myslet na jejich poznávací schopnosti a limity chápání odborných textů. Text je potřeba psát jazykem, který je pro žáky srozumitelný. Doporučuje čtení populárně naučných textů, pro inspiraci, jak psát texty zajímavé a srozumitelné. Učebnice by neměla obsahovat za každou cenu co nejvíce poznatků a měla by zahrnovat zejména ty skutečně využitelné, pro další vzdělávání žáků. Je třeba neztratit ze zřetele, co je podstatné učivo a zda text neobsahuje nadbytečné množství odborných výrazů. Autor by měl také zvažovat reálné podmínky samotného učitele – vzít do úvahy také čas na procvičování, hodinovou dotaci daného předmětu a v neposlední řadě vybavení učeben pomůckami, pokud text předpokládá jejich využití [2].

Z hlediska jazykového Průcha upozorňuje na nadměrné využívání abstraktních slov a vědecké terminologie. Velký podíl abstraktních slov (nebo výroků) snižuje srozumitelnost textu. v případě vědeckých termínů zdůrazňuje, že nemají být používány mimo nezbytné případy a nutnost objasnění jejich významu. To doporučuje, pokud možno pomocí příkladů, schémat, fotografií nebo slov žákům známých spíše než pouhým uvedením definice. Upozorňuje dále na nutnost kontroly délky vět, jelikož s jejich délkou vzrůstá obtížnost textu, jako celku. Doporučuje také komunikaci se čtenářem, kladení otázek a využívání citově zabarvených výrazů i humoru. v textu by mělo být využíváno značné množství spojek a vztahných zájmen. Z věty musí být vždy jasné k čemu se vztahuje. Text by měl být strukturován do formy kratších odstavců, nadpisy by měly být i pro kratší úseky učiva. Vhodné je též odlišení částí učiva pomocí různých grafických symbolů [2].

Měla by být prováděna autodiagnostika textu podle literárně popsaných diagnostických metod [2].

1.5 Teorie učení z textu

Mareš definuje 4 teorie učení z textu [1]:

- Strukturně-logické teorie textu – předpokládají že pomocí logické analýzy lze didaktický text rozložit na pojmy a vztahy mezi nimi. Ty lze dále graficky znázornit
- Sémantické teorie textu – teorie předpokládá že klíčové nejsou pojmy avšak sémantické jednotky (věty, definice, symboly, odstavce) a vztahy mezi nimi. Modelem jsou pak sémantické sítě.
- Informační teorie textu – jejím předpokladem je, možnost definovat a měřit sémantické, pragmatické a jiné informace ať již podle striktní matematické teorie informace, nebo podle volnějších modelů. Volnější modely se soustřeďují např. na koncentrovanost informací v textu, jejich logické návaznosti a obsahovou spojitost.
- Teorie propozic – předpokládá, že text má hierarchickou strukturu propozic (elementární významová jednotka textu, spojující několik pojmů). Text je tady možné vyjádřit jako soubor propozic různého typu. Tuto strukturu lze vyjadřovat grafiky a dále vyhodnocovat její vlastnosti.

2 Návrh učebního textu

Tato závěrečná práce je zaměřena na přípravu učebního textu pro předmět organická chemie. Tato problematika bývá systematicky probírána v bakalářských studijních programech chemického zaměření a dále podrobněji v magisterských programech zaměřených na organickou případně anorganickou chemii. Text je zaměřen na základní vymezení problematiky a představení několika významných typů sloučenin (polární organokovy Li, Mg a Zn), organické sloučeniny B a moderní aplikace přechodných kovů, včetně průmyslových výrob. Text byl sestaven s použitím aktuální chemické literatury [4–16].

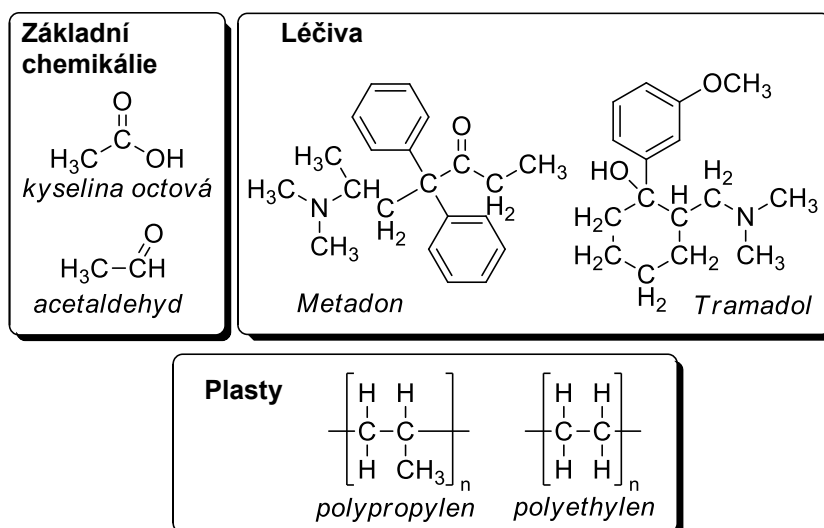
2.1 Úvod

„Chemie znamená rozdíl mezi chudobou a hladem a životem v hojnosti“

Robert Brent

The Golden Book of Chemistry Experiments, 1960

Rozvoj moderní společnosti je neodmyslitelně spjat s chemií. Jedním z objevů jsou organokovové sloučeniny. Jejich první popis přišel na počátku 20. století a od té doby zažívají bouřlivý rozvoj. Z chemické kuriozity se staly běžným nástrojem, který umožňuje efektivní výrobu léčiv, barviv, plastů a dalších látek. Moderní procesy založené na organokovových umožnily výrazné zlevnění a zvýšení kapacity při výrobě ať již základních látek, pro další chemické využití, tak koncových produktů, bez kterých už si dnešní svět ani neumíme představit.

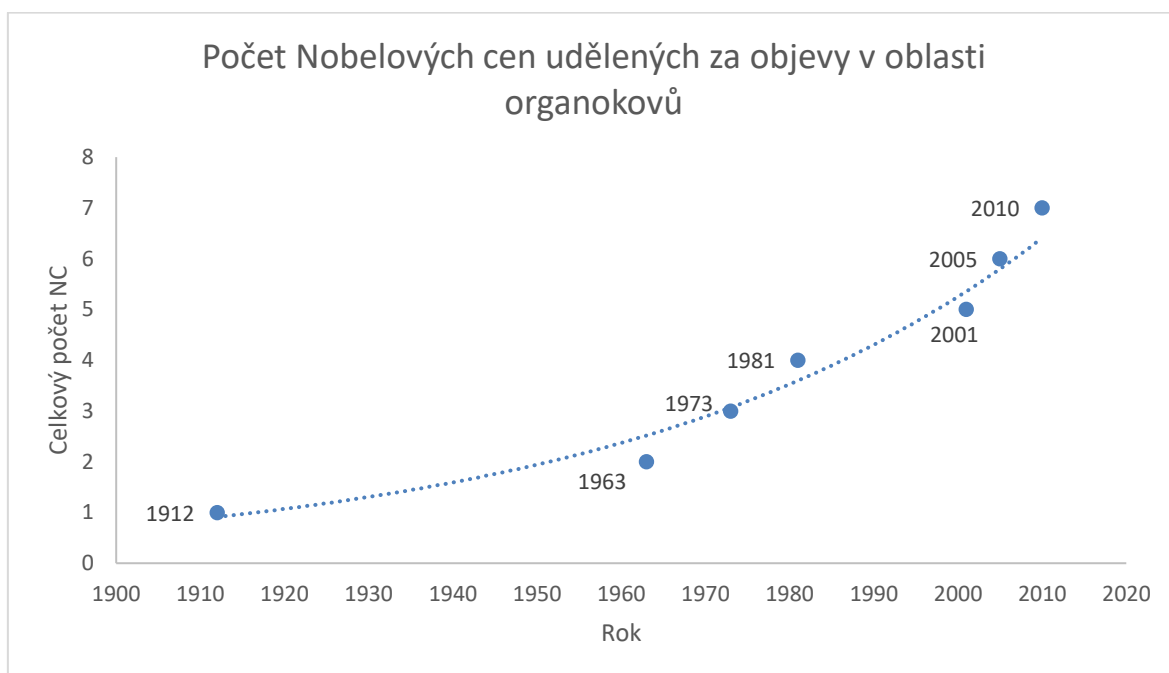


V této pasáži se nabízí příležitost dozvědět se základy podoboru, který nazýváme organokovovou chemií. Její studium Vám umožní základní orientaci v moderní organické chemii, připraví půdu pro jejich praktické využití ve vlastní laboratorní praxi a získáte náhled do moderních technologických výrob všedních sloučenin.

2.2 Definice problematiky chemie organokovových sloučenin

Organokovová chemie je velmi aktuálním odvětvím chemie. Od svých počátků, kdy se jednalo o pár činidel pro pár specifických reakcí, se dostala do pozice rutinního nástroje chemika při každodenní laboratorní činnosti. Dokázala se také prosadit v řadě průmyslových aplikací a je nepostradatelným pomocníkem pro syntézu léčiv, barviv a dalších pokročilých produktů nezbytných pro rozvoj moderní civilizace.

Jedním z ukazatelů významu organokovové chemie je počet udělených Nobelových cen. První Nobelova cena (NC) byla udělena v roce 1912 Victoru Grignardovi za jeho průkopnický objev organohořčnatých sloučenin, která jsou dnes nazvána Grignardova činidla. Další Nobelovy ceny následovaly až v letech 1963 a 1973. Od 80. let zažívá organokovová chemie bouřlivý rozvoj a mezi lety 1980 a 2010 byly uděleny další 4 Nobelovy ceny za výzkum v této oblasti.

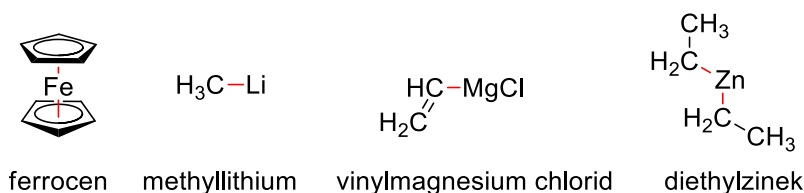


I přesto, že poslední NC byla udělena v roce 2010, bouřlivý rozvoj organokovové chemie neustal. Počet odborných vědeckých článků stále narůstá.



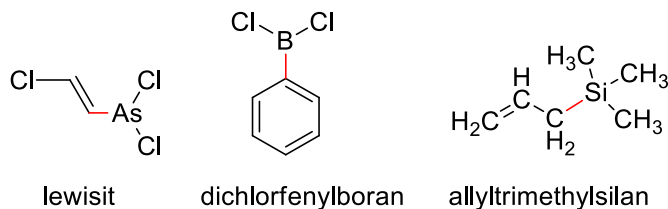
2.2.1 Definice organokovových/organoprvkových sloučenin

Organokovové sloučeniny jsou definovány existencí vazby mezi uhlíkem a kovem. Příkladem mohou být následující sloučeniny:



Jako organoprvkové sloučeniny bývají nazývány látky, které obsahují vazbu uhlík – nekov. Nejčastěji se jedná o bór, křemík, arsen. Obvykle pak bývají všechny tyto sloučeniny označovány jako organokovové s vědomím, že označení není zcela přesné.

Příkladem mohou být tyto sloučeniny, které obsahují vazbu uhlík–nekov:



Na organokovové sloučeniny lze nahlížet z pohledu anorganické či organické chemie.

Z hlediska anorganické chemie je významný popis z pohledu vlastního kovu a studium vzniku vazby mezi uhlíkem a kovem. Z pohledu organické chemie je důležitá aplikace

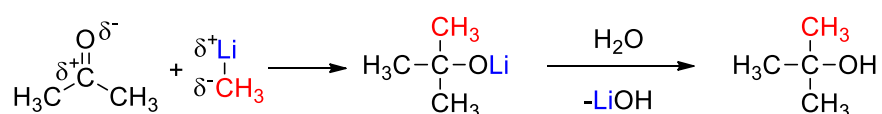
konkrétní organokovové sloučeniny a možnost jejího využití at' už v reakcích, kde je množství organokovového činidla stechiometrické, tak velmi moderně také v reakcích katalyzovaných organokovovými sloučeninami.

2.2.2 Vazba uhlík–kov

Z obecné chemie je známo, že chemická vazba mezi dvěma atomy se vyznačuje různým rozptřením elektronové hustoty (tzv. polarita vazby). Formálně je možné polaritu vazby vypočítat rozdílem elektronegativit atomů, tvořících vazbu (ΔX). Existují vazby nepolární (kdy je elektronová hustota rovnoměrně rozložena, $\Delta X < 0,4$) přes vazbu polární (kde je elektronová hustota výrazněji lokalizována k jednomu z atomů $0,4 < \Delta X < 1,67$) až po vazbu iontovou (kdy jeden z atomů nese veškerou elektronovou hustotu $\Delta X > 1,67$).

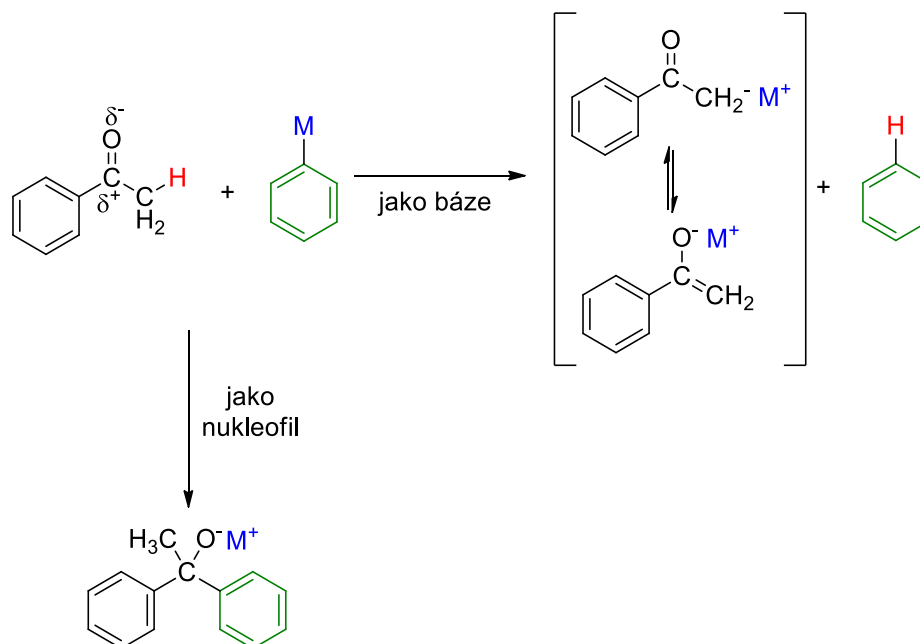
Vazba	Rozdíl elektronegativit	Polarita (Polárnější atom)
C–C	0,00	Nepolární
C–H	0,35	Nepolární
C–O	0,89	Polární (O)
C–N	0,49	Polární (N)
C–Cl	0,61	Polární (Cl)
C–Br	0,41	Polární (Br)
C–B	0,51	Polární (C)
C–Si	0,65	Polární (C)
C–Li	1,57	Polární (C)
C–Mg	1,24	Polární (C)
C–Zn	0,90	Polární (C)
C–Pd	0,30	Nepolární
C–Rh	0,22	Nepolární
C–Au	0,04	Nepolární

Z tabulky je patrné, že vazba uhlík–kov je v případě Li, Mg a Zn velmi polární a uhlík je elektronegativnějším atomem, tedy nese záporný náboj a takovýto uhlík je nukleofilní. Je to velmi odlišná situace od vazby uhlík–halogen, kde je halogen tím elektronegativnějším atomem a uhlík nese částečný kladný náboj a je tedy elektrofilem. Vazba k některým, zejména přechodným, kovům (Pd, Rh, Au) však vykazuje nepolární vlastnosti. Tyto organokovy se již nechovají jako klasické nukleofily ale, díky možnosti zapojení d-orbitalů, nabízejí zajímavé vlastnosti jako koordinační sloučeniny.



2.2.3 Bazicita vs. nukleofilita

Bazicita a nukleofilita jsou jevy, které se vždy doprovází. Každá báze je zároveň nukleofilem. Rozdíl mezi těmito pojmy je, že bazicita vyjadřuje míru afinity látky k vodíku, kdežto nukleofilita k libovolnému jinému elektrofilnímu centru. Obecně vzato převládá bazicita u organokovových sloučenin, kde je výrazný mezi elektronegativitou kovu a uhlíku. Organokovy, kde je rozdíl mezi elektronegativitami menší, jsou méně bazické a převládá u nich nukleofilita.

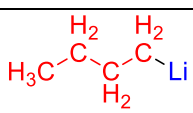
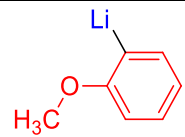
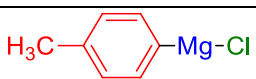
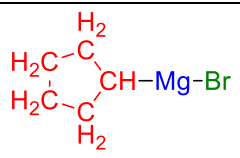



Kov (M)	Výtěžek „jako báze“	Výtěžek „jako nukleofil“
MgBr	0 %	97 %
Li	75 %	14 %
Na	60 %	4 %
K	67 %	0 %

Lze tedy obecně říci, že hlavním polem zájmu aplikace těchto tzv. polárních organokovů je tedy buď jako velmi silné báze (zásady) nebo jako velmi reaktivní nukleofily.

2.3 Názvosloví organokovových sloučenin

Název organokovu se tvoří tak, že se uvedou názvy organických skupin (v abecedním pořadí) a připojíme názvem kovu. Jednotlivé složky se neoddělují mezerou. Nejjednodušším příkladem jsou organolithné sloučeniny, kde se za název organického zbytku dodá lithium. v případě dvoumocných atomů hořčíku a zinku se připojí magnesium / zinkium a název dalšího vázaného halogenu chlorid / bromid / jodid.

$\text{H}_3\text{C}-\text{Li}$	methyllithium
	butyllithium
	2-methoxyfenyllithium
$\text{H}_3\text{C}-\text{Mg}-\text{I}$	methylmagnesiumjodid
	4-methylfenylmagnesiumchlorid
	cyklopentylmagnesiumbromid
$\text{H}_2\text{C}-\text{Zn}-\text{Cl}$	benzylzinkiumchlorid
	benzylzinkiumchlorid

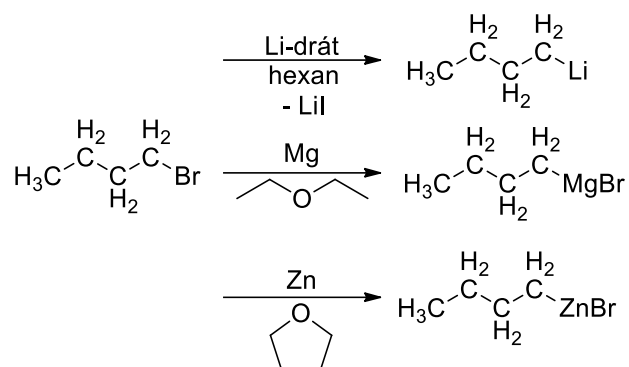
2.4 Polární organokovové sloučeniny

Polární organokovy jsou tedy definovány typem kovu a to tak, že tvoří polárně kovalentní vazbu s uhlíkem. Těmi nejvýznamnějšími jsou lithium, hořčík a zinek.

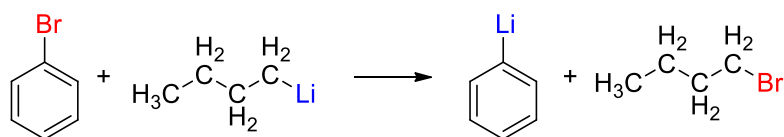
2.4.1 Příprava polárních organokovů

První ze tří metod je oxidativní adice. Jedná se o vložení atomu kovu do vazby C-X (uhlík-halogen). Obecně nejochotněji reagují sloučeniny R-I poté R-Br a nejpomaleji R-Cl. Fluorderiváty R-F jsou až na speciální výjimky nereaktivní.

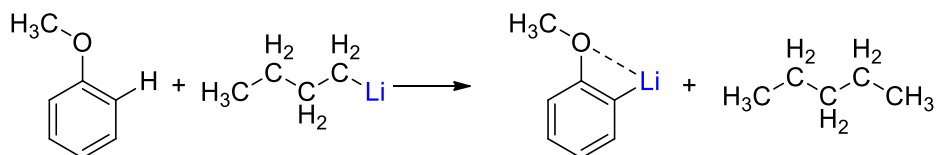
Příkladem může být reakce 1-brombutanu s různými kovy.



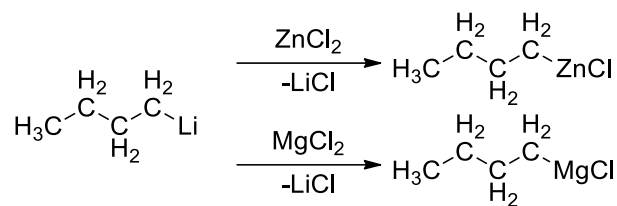
Druhou metodou je interkonverze. Tato metoda spočívá v záměně kovu z vazby C–M v dříve připravené organokovové sloučenině za C–X (X=halogen nebo H) ve sloučenině jiné. Hnací silou je rozdíl v kyselosti, která je dána hybridizací v řadě $sp > sp^2 > sp^3$. Organokovové sloučeniny, kde je kov vázán na sp^3 uhlík, jsou vhodné k interkonverzi se sloučeninami C–X kde je uhlík v hybridizaci sp případně sp^2 . Jedním z nejvýznamnějších příkladů je výměna pomocí komerčně dostupného butyllithia (pro svou běžnost se zkracuje BuLi).



Specifickým případem je interkonverze C–H, která vyžaduje aktivaci sousední skupinou, která nese volný elektronový pár. Tato metoda se označuje jako *ortho*-metalace a umožňuje specificky zavést kov na aromatické jádro do polohy sousedící s tzv. řídicí skupinou. Tuto reakci lze chápat jako acidobazickou reakci. Kov je koordinován elektronovým párem tzv. řídicí skupiny. Nejjednodušší řídicí skupiny jsou: $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.



Třetí metodou je transmetalace, kdy se jeden kov vymění za jiný. Dochází k přenosu organického zbytku např. z butyllithia na sůl jiného kovu např. chlorid zinečnatý nebo hořečnatý.

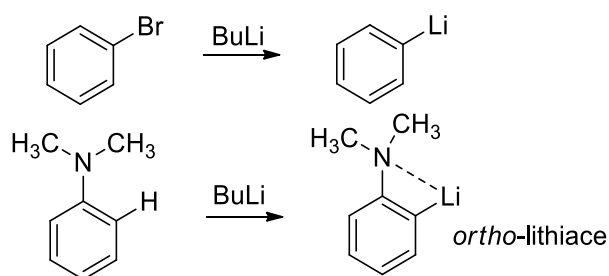


Polární organokovové sloučeniny se nikdy nepřipravují v čistém stavu, vždy jsou využívány jako roztoky v různých rozpouštědlech, která jsou specifická pro jednotlivé typy sloučenin.

Příprava organolithných sloučenin

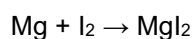
Oxidativní adice je prakticky omezena pouze na přípravu alkylolithných sloučenin. Obecně je totiž kovové lithium poměrně málo reaktivní. Reakce probíhá na povrchu kovu, a tak musí být jeho povrch co největší. Toho bývá dosahováno při použití lithného drátu nebo tzv. lithného písečku. Jako rozpouštědlo bývá využíván hexan, který se vznikající organolithnou sloučeninou nereaguje.

Příprava dalších organolithných sloučenin (alkenyl, aryl) probíhá téměř výhradně interkonverzí z butyllithia (BuLi) a to buď výměnou C–halogen nebo C–H (tzv. *ortho*-lithiace).



Příprava organohořečnatých sloučenin (tzv. Grignardova činidla)

Oxidativní adice je velmi rozšířená pro všechny typy sloučenin (alkyl-, aryl-, alkenylhalogenidy). Platí stejná záležitost, že k reakci dochází na povrchu kovu a v případě hořčíku je proto nutné povrch aktivovat. Jednou z možností, jak Mg aktivovat je přidavek malého množství jódu.

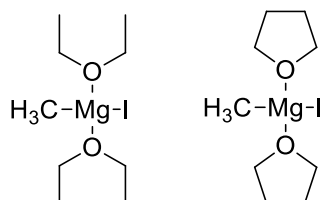


Vzniklý jodid hořečnatý je rozpustný a zanechává čerstvý povrch kovu.

Druhou metodou je přidavek několika kapek methyljodidu, který velmi ochotně reaguje na povrchu kovu, poskytuje rozpustné produkty a zanechává reaktivní povrch kovu.

Organohořečnaté sloučeniny jsou velmi specifické na rozpouštědlo, ve kterém musí jejich příprava probíhat. Rozpouštědlem musí být étery (nejběžněji diethyléter¹), případně cyklická analoga (např. tetrahydrofuran²).

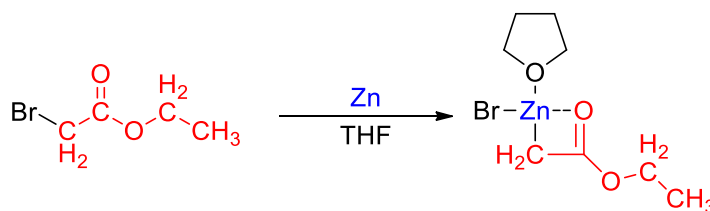
Důvodem je, že éterový kyslík svým volným elektronovým párem (Lewisova báze) koordinuje hořčík (Lewisova kyselina) a stabilizuje vzniklé *Grignardovo činidlo*.



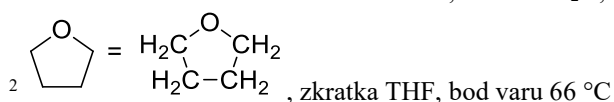
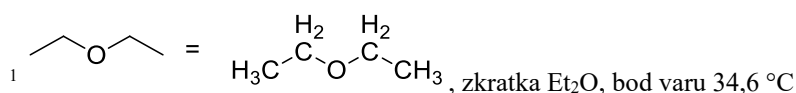
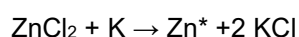
Organohořečnaté sloučeniny mohou být připravovány transmetalací z organolithných sloučenin a $MgCl_2$. Známé jsou také postupy interkonverze C–halogen pomocí isopropylmagnesium chloridu.

Příprava organozinečnatých sloučenin

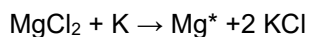
Oxidativní adice je velmi rozšířená jak pro aryl/alkyl- či alkenylhalogenidy. Tyto reakce jsou opět omezeny na éterová rozpouštědla (jako je THF) z důvodu koordinace zinku. Zvláštní místo zaujímá příprava organozinečnatých sloučenin z 2-halogenesterů tzv. *Reformatského činidla*. U těchto činidel dochází ke koordinaci zinku jednak pomocí rozpouštědla a dále esterovým kyslíkem. Příprava těchto látek je možná díky výrazně nižší reaktivitě organozinečnatých sloučenin ve srovnání s organolithnými či organohořečnatými, v jejichž případě by vznik analogických látek nebyl možný.



Stejně jako u všech oxidativních adic i zde hraje významnou roli povrch kovu. v tomto případě se jako velmi účinná metoda jeví příprava tzv. Riekeho zinku. Jeho příprava spočívá v redukcí chloridu zinečnatého pomocí kovu s vyšším redukčním potenciálem (velmi často K, viz Becketova řada)



Takto připravený zinek má velký specifický povrch a bývá značen s hvězdičkou (Zn*). Riekeho metoda je využitelná i pro přípravu jiných kovů (m.j. Mg*)



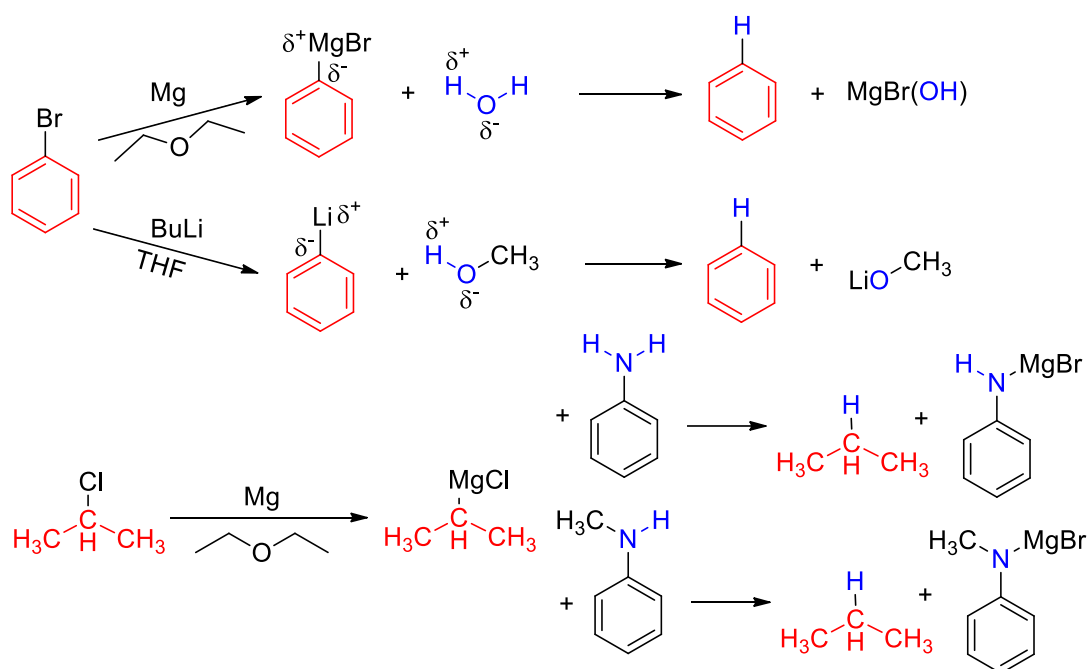
Organozinečnaté sloučeniny mohou být připravovány transmetalací z butyllithia a ZnCl₂.

2.4.2 Syntetické využití polárních organokovů

Možnost využití polárních organokovů leží zejména v tom, že se jedná o velmi silné nukleofily. a budou tedy reagovat s elektrofilny.

Reakce s vodou, alkoholy a aminy

Důležitou první zmínkou musí být reakce polárních organokovů (zejména organochořčnatých a organolithných³) s vodou, případně alkoholy či aminy. Všechny sloučeniny mající kyselé vodíky tato činidla rozkládají, ve smyslu acidobazické reakce. Toho lze synteticky využít, pokud potřebujeme připravit alkoholát – polární organokov lze využít jako dostatečně silnou bázi pro deprotonaci alkoholu. v případě reakce s primárním či sekundárním aminem vznikají příslušné amidy halogenidy chořčnaté. Terciární aminy s organokovy nereagují a mohou naopak sloužit jako řídicí skupina pro *ortho*-lithiace. Reakci s vodou lze využít např. pro nahrazení atomu halogenu vodíkem.



Obecně se však jedná o nežádoucí proces, a je třeba pracovat s těmito organokovy v bezvodém prostředí. Reakce organokovů jsou obecně vzato kompatibilní s přítomností

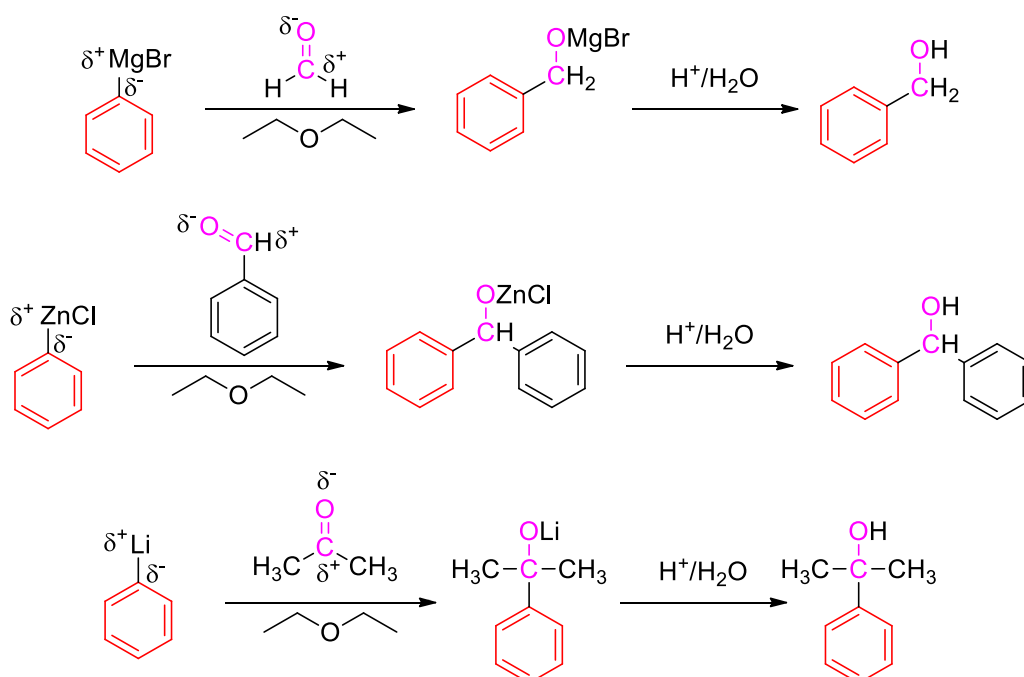
³ Organozinečnaté sloučeniny jsou vůči vodě méně reaktivní a jsou popsány i metody jejich využití ve vodném prostředí

volných –OH či –NH₂ skupin. Je však třeba mít na paměti, že část organokovu bude rozložena acidobazickou reakcí, a dát příslušný nadbytek organokovu.

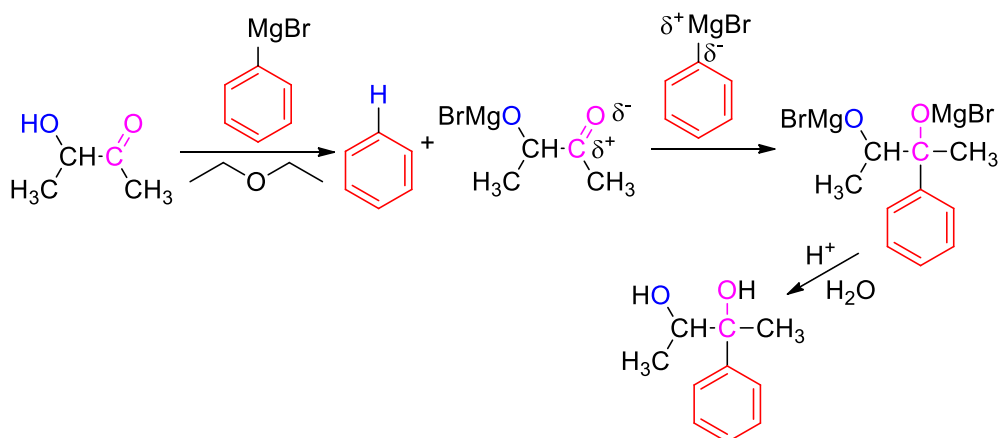
Reakce s karbonylovými sloučeninami

Karbonylová skupina je typickým příkladem elektrofilů, které jsou velmi hojně využívány pro reakce s polárními organokovy.

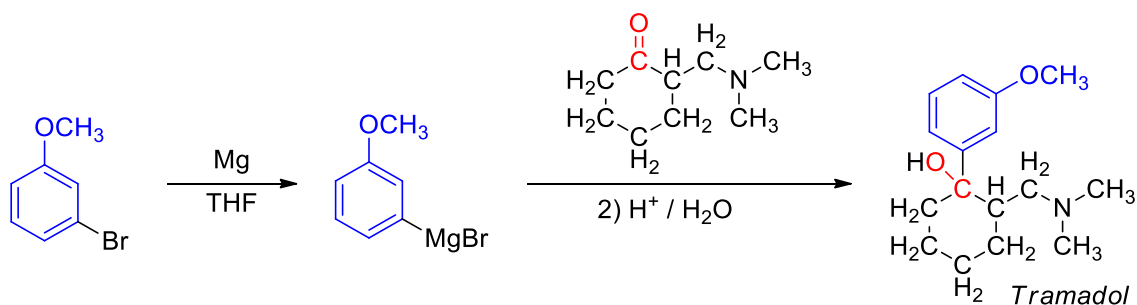
Příkladem může být příprava alkoholů adicí Grignardových činidel, organolitných nebo organozinečnatých sloučenin na aldehydy a ketony vedoucí k přípravě alkoholů. Po vlastní adici organokovu vzniká příslušný alkoholát, který je v kyselém prostředí hydrolyzován na finální alkohol.



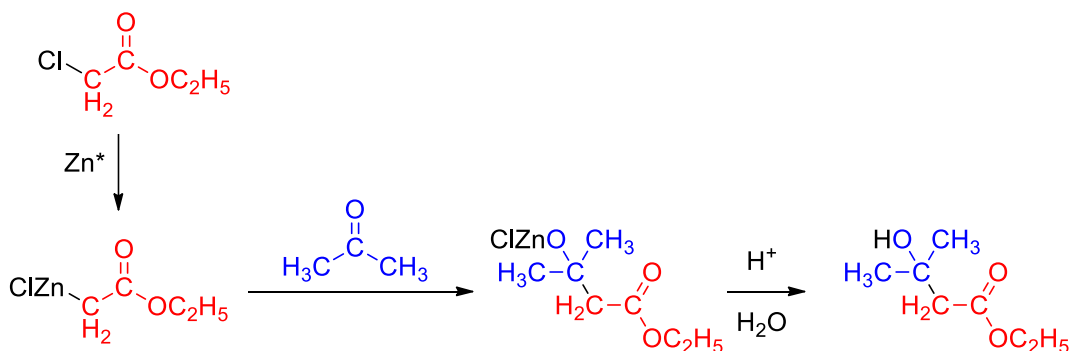
Jak již bylo řečeno, reakce je kompatibilní s volnými –OH skupinami. Organokov nejprve reaguje s hydroxyskupinou ve smyslu acidobazické reakce (tato reakce bude vždy nejrychlejší) a teprve další ekvivalent Grignardova činidla reaguje jako nukleofil.



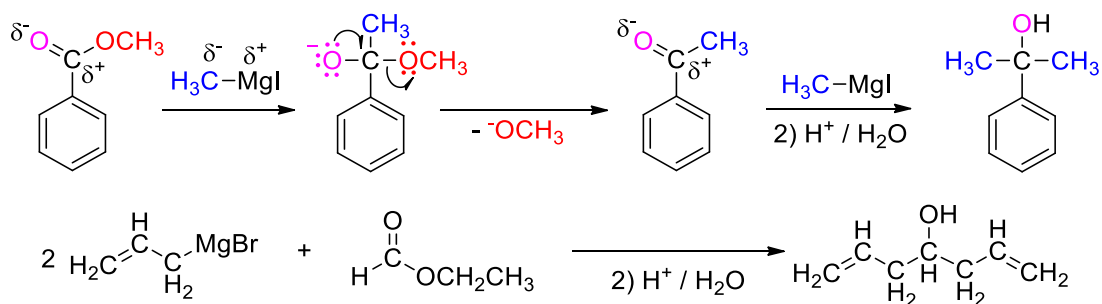
Příkladem využití adice na keton může být příprava málo návykového analgetika tramadolu.



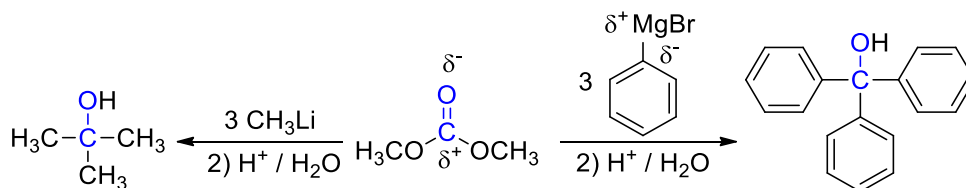
Speciálním příkladem adice na karbonylové sloučeniny je tzv. Reformatského syntéza. Nejprve se z α -halogenesteru připraví reakcí s Riekeho zinkem organozinečnatá sloučenina a ta následně reaguje s aldehydem nebo ketonem. Produktem adice je po následné kyselé hydrolyze β -hydroxyester.



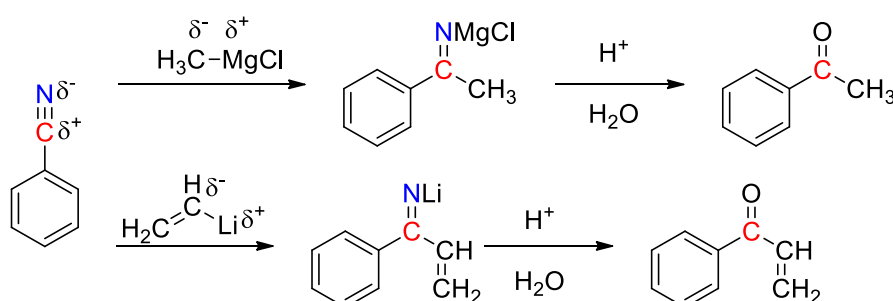
V případě esteru jako elektrofilu dochází nejprve k adici Grignardova činidla za vzniku intermediátu, ze kterého dojde přetlakem elektronů k uvolnění alkoholátu a vzniku ketonu. Ten je velmi reaktivní a reaguje s dalším Grignardovým činidlem za vzniku alkoholátu, který může být hydrolyzován na alkohol. Tato metoda není obecně vhodná k přípravě ketonů, avšak vhodným řízením (postupné přidávání organokovu, nízká teplota) je možné dosáhnout pouze jedné adice a izolaci ketonu.



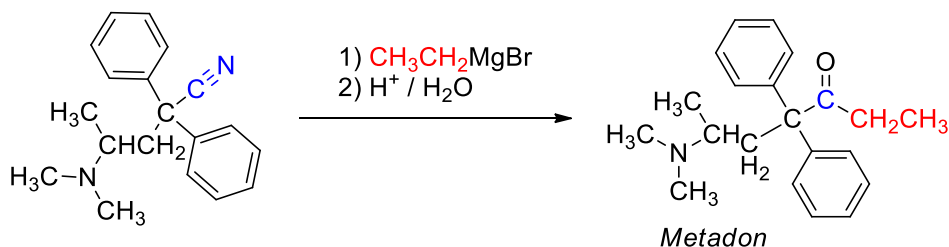
V případě reakcí Grignardových činidel či organolithných sloučenin s estery kyseliny uhličité (karbonáty) probíhá adice organokovu 3×. Po hydrolyze je získán terciární alkohol.



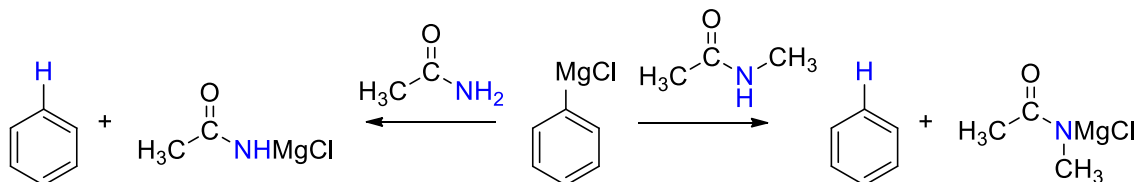
Jednoznačnou reakcí, vedoucí ke ketonům, je adice na nitrily. Nitrilový uhlík je elektrofilní a reakcí s organokovovým činidlem (nejčastěji organolithná či organohořečnatá sloučenina) vzniká iminiová sůl, která je v daném prostředí stabilní. Vzniklá sůl může být následně kysle hydrolyzována na odpovídající keton.



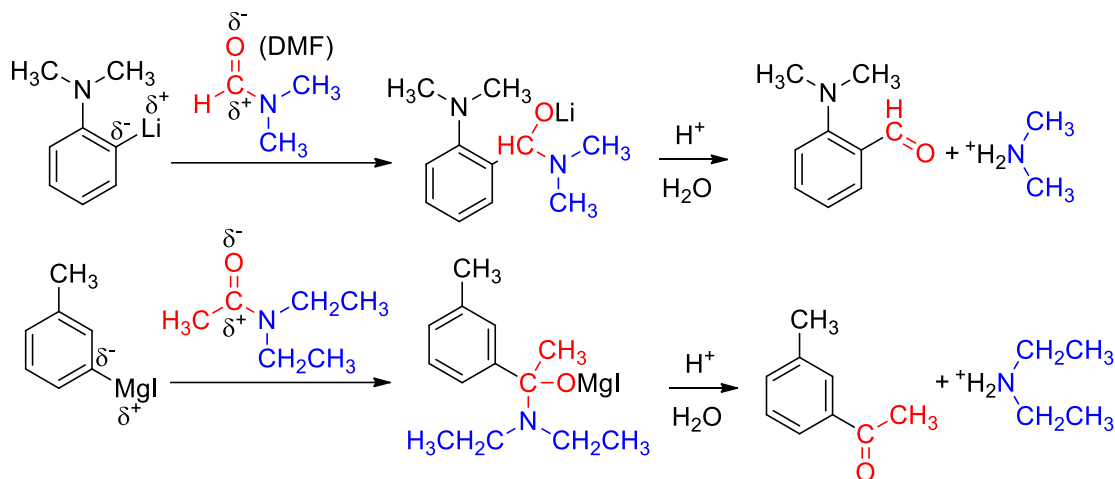
Adice Grignardova činidla na nitril se využívá např. při přípravě substitučního léčiva pro léčbu závislosti na opiátech – metadonu.



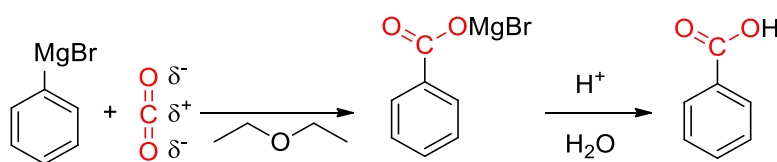
Primární a sekundární amidy mají slabě kyselé vodíky, a organokovy při reakci s nimi vystupují jako báze, stejně jako při reakcích primárními či sekundárními aminy.



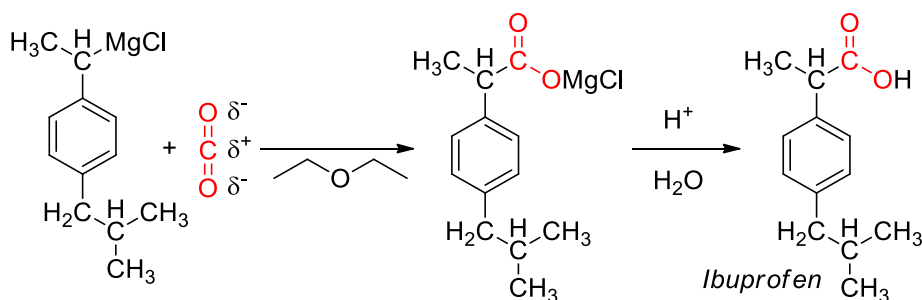
Adice Grignardových činidel či organolithných sloučenin na terciární amidy vede ke vzniku stabilního aduktu, ze kterého se při následné kyselé hydrolyze uvolní dialkylamin ve formě soli a příslušný aldehyd/keton. Reakce s *N,N*-dimethylformamidem (tzv. DMF), je využívána pro zavedení formylskupiny (tzv. formylace). Reakce s dalšími terciárními amidy umožňuje přípravu ketonů.



Důležitá je reakce polárních organokovů s oxidem uhličitým. CO_2 je molekula s parciálním kladným nábojem na uhlíku. Může tedy reagovat s nukleofily, jakým jsou organolithné sloučeniny či Grignardova činidla. Adicí organokovu vzniká příslušná sůl karboxylové kyseliny, která po kyselé hydrolyze poskytne příslušnou karboxylovou kyselinu. Z praktického hlediska může být CO_2 do reakční směsi uváděn plynný, případně pevný, ve formě suchého ledu (v tomto případě se však na povrchu může vyskytovat zmrzlá vzdušná voda, která bude organokov částečně rozkládat).

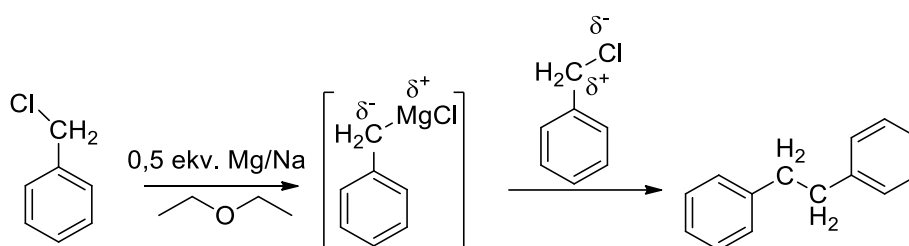


Jedná se o synteticky velmi užitečnou metodu, což může být demonstrováno na přípravě léčiva ibuprofenu.

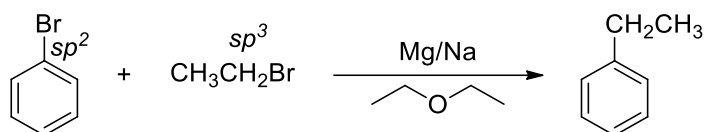


Reakce s halogenderiváty

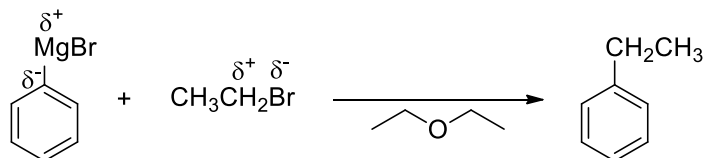
Jedna z nejstarších známých reakcí je tzv. Wurtzovo zdvojování. Jedná se o zdvojování halogenderivátů pomocí elementárního kovu (Na, Mg). Stechiometrie této reakce je taková, že kovu se dává poloviční množství vůči zdvojovanému halogenderivátu. Reakci lze vysvětlit tak, že polovina halogenderivátu reaguje s kovem, za vzniku organokovu, který následně reaguje s druhým podílem halogenderivátu, ve smyslu nukleofilní substituce. Reálně se však předpokládá spíše radikálový mechanismus. Obecně je syntetické využití této reakce nízké, vzhledem k její nízké specifičnosti.



Varianta umožňující spojování dvou různých halogenderivátů se nazývá Wurtzovou-Fittigovou reakcí. Podmínkou pro provedení této reakce je rozdílný typ halogenderivátů (např. sp^2 a sp^3). tato reakce však často bývá komplikována celou řadou nežádoucích produktů.

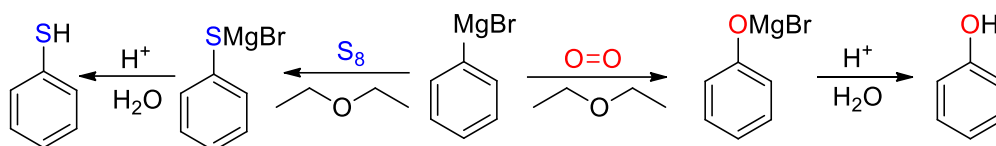


Výhodnější variantou je nejprve příprava Grignardova činidla a teprve jeho následná reakce s halogenderivátem. v tomto případě se jedná o nukleofilní substituce a stran substrátu platí veškerá omezení pro tento typ reakcí. Významného zlepšení výtěžků i selektivity této reakce je dosahováno přidavkem měďnatých solí, jako katalyzátorů (např. Li_2CuCl_4).



Reakce s kyslíkem a sírou

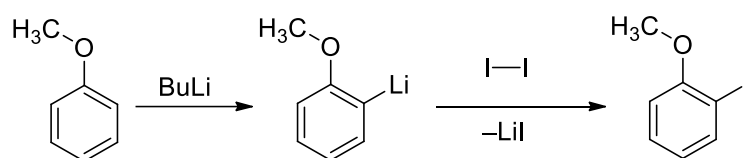
Další reakcí, s předpokládaným radikálovým mechanismem, je reakce Grignardových činidel s kyslíkem (O_2). Kyslík reakcí s Grignardovým činidlem poskytuje alkoholát (fenolát) halogenid hořečnatou sůl, která může být dále kyselé hydrolyzována na příslušný alkohol (fenol). Analogická reakce s elementární sírou (S_8) poskytuje thioly.



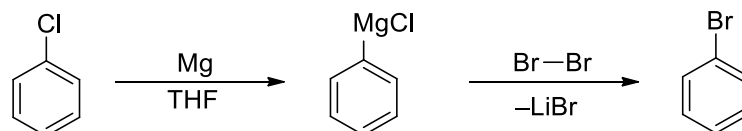
Reakce s halogeny

Organokovová činidla ochotně reagují s molekulami halogenů. Toho se využívá zejména v případě pevného jódu (I_2) nebo kapalného bromu (Br_2).

Tato reakce může být velmi efektivní metodou zejména ve spojení s *ortho*-lithiací, kdy umožňuje zavedení halogenu specificky do *ortho*-polohy.

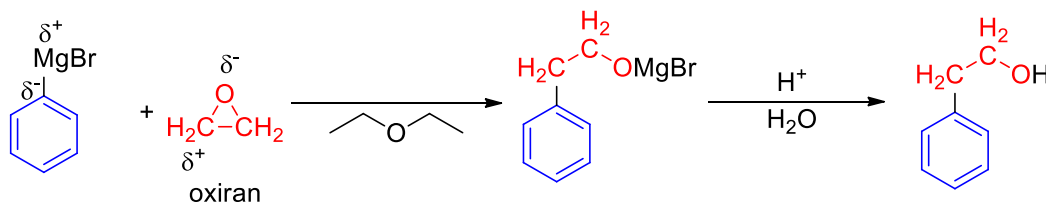


Tato metoda může také sloužit např. k výměně atomu halogenu za jiný.

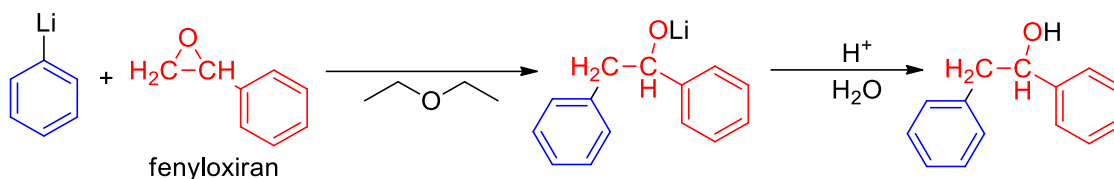


Reakce s epoxidy

Epoxidy jsou velmi reaktivními elektrofilů. To je dáno jednak parciálním kladným nábojem na atomu uhlíku a také značným napětím, vyplývajícím z deformace valenčních úhlů. Nukleofilní adicí Grignardova činidla (nebo organolithné sloučeniny) dojde k otevření epoxidového kruhu za vzniku příslušného alkoholátu. Po kyselé hydrolyze získáme alkohol, jako finální produkt. Jedná se tedy o syntetickou metodu pro přípravu alkoholů. v případě adice na nejjednodušší oxiran je jedno, ze které strany adice probíhá.

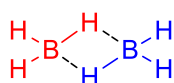


Adice na substituované oxirany probíhá ze strany, která je prostorově méně náročná (= nese méně objemné substituenty).

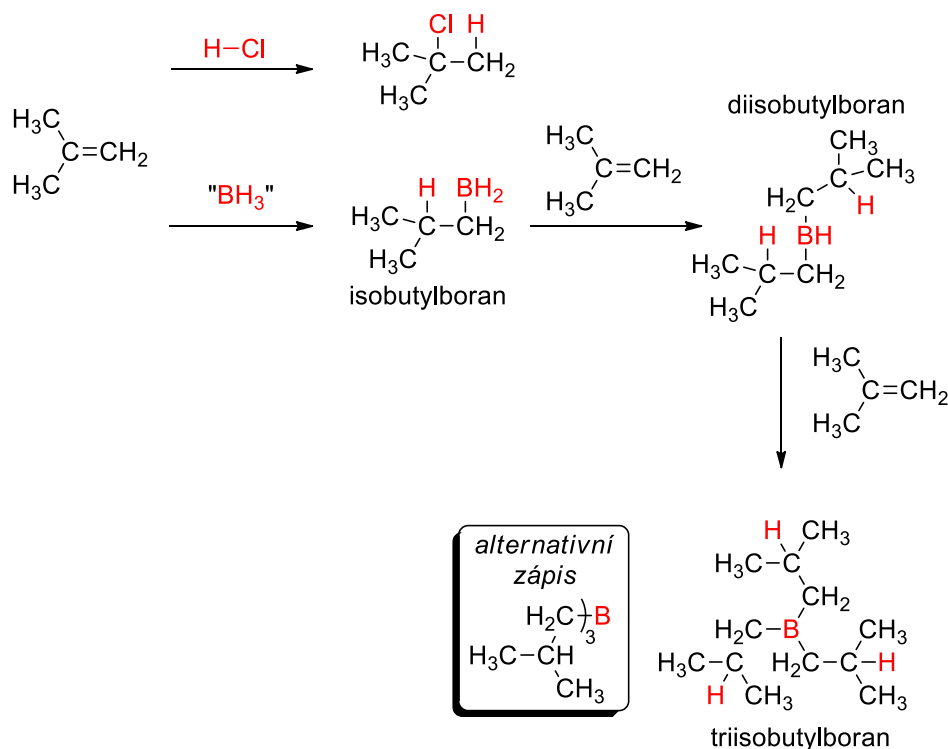


2.5 Organické sloučeniny bóru

Základní sloučeninou bóru je boran (BH_3) ten se však nevyskytuje v monomerní formě, avšak jako dimer B_2H_6 . Tento dimer obsahuje tzv. můstkové vodíky. Formálně však vždy dochází k reakci s monomerním BH_3 .

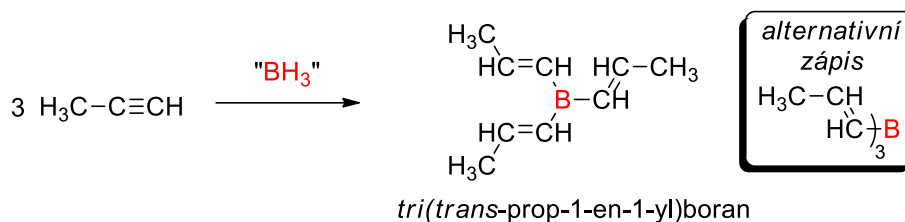


Vazba vodík–bór je velmi zajímavá díky své polaritě, kdy H je elektronegativnějším atomem a má díky tomu parciální záporný náboj. Díky tomu se při adicích na dvojné vazby chová zcela opačně než například adice halogenvodíků.

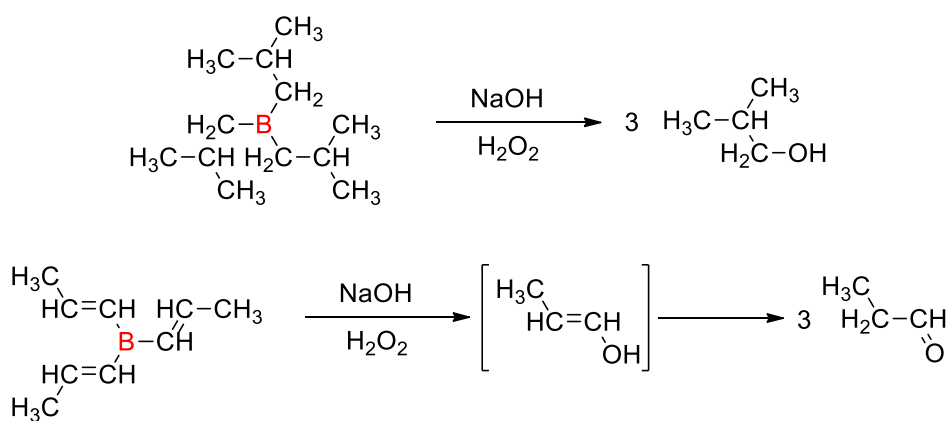


Boran je možné adovat na dvojné i trojné vazby (tzv. Brownova hydroborace). Adice na dvojné vazby na první pohled vypadá, jako kdyby se neřídila Markovnikovým pravidlem. Toto pravidlo však dodrženo je, jelikož B je zde atomem nesoucím parciální kladný náboj. Dalším rozdílem je, že trojvazný bór může postupně podléhat adici až 3× na trialkylboran.

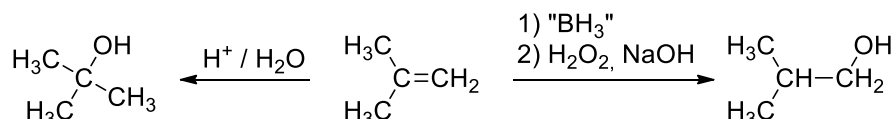
Adice na trojné vazby probíhá „z jedné strany“ (tzv. *syn*-adice) a produktem jsou tak tris(*trans*-alkenyl)borany.



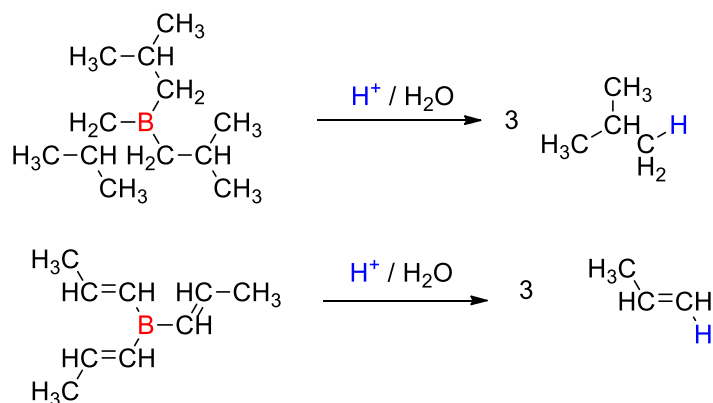
Tyto trialkylborany (resp. trialkenylborany) jsou dále synteticky využitelné, díky možnosti je oxidovat v bazickém prostředí na alkoholy. v případě trialkenylboranů dochází k oxidaci na příslušné enony, které však velmi rychle tautomerizují na aldehydy resp. ketony.



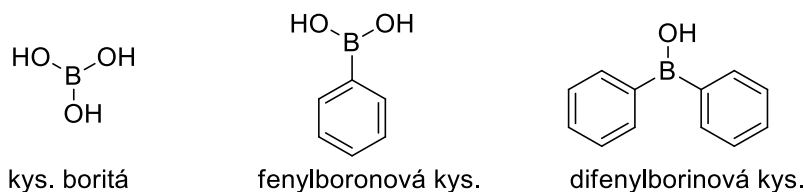
Významným faktem je, že v případě hydroborace, následované oxidací vzniká jiný alkohol, než v případě kyselé katalyzované adice vody na příslušný alken.



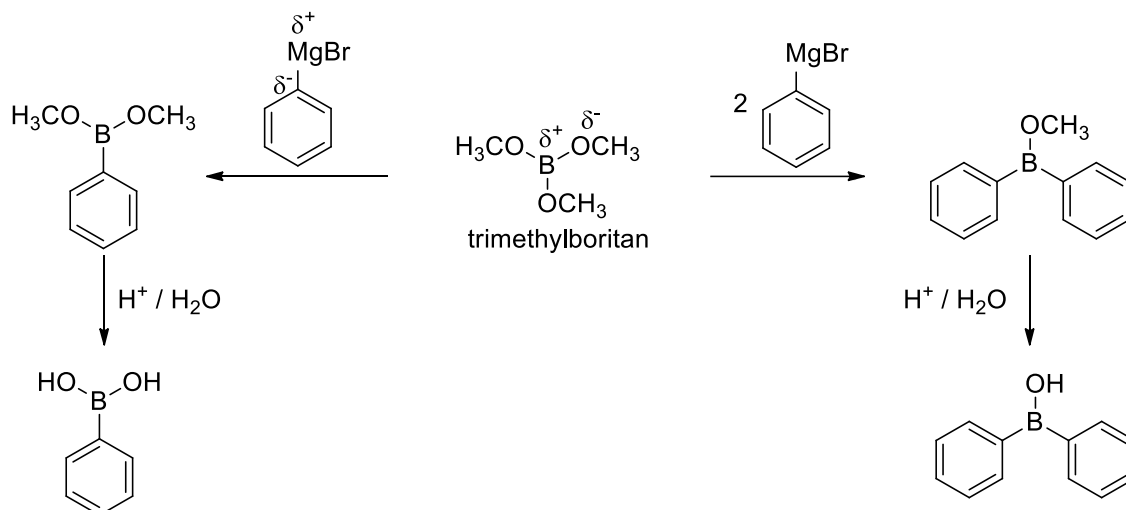
Druhou možností, jak dále využít připravené trialkylborany (trialkenylborany) je kyselá hydrolyza, při které dojde ke štěpení vazby B–C a získáváme produkty redukce. Může se tak jednat o alternativní metodu redukce násobných vazeb.



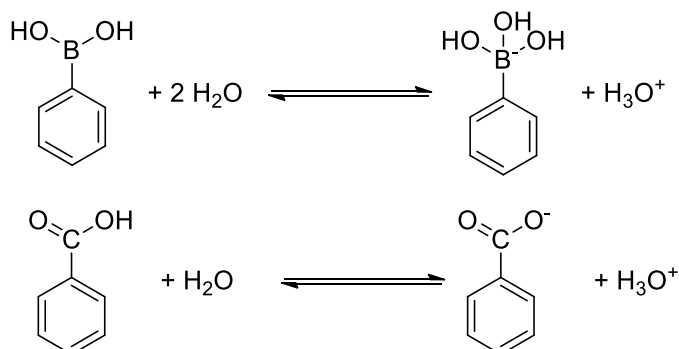
Dalším velmi významným typem sloučenin jsou deriváty kyseliny borité. Formální náhradou jedné –OH skupiny v kyselině borité získáme kyseliny boronové, náhradou dvou –OH skupin pak kyseliny borinové.



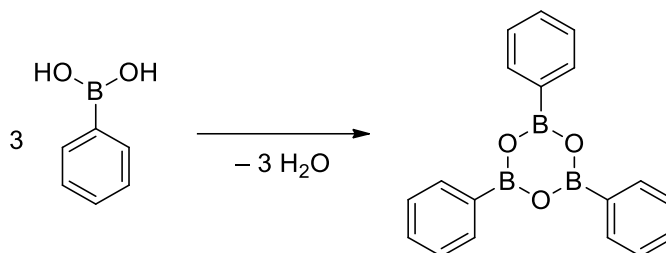
Příprava boronových kyselin bývá velmi často realizována reakcí organolithné nebo organohořečnaté sloučeniny s estery kyseliny borité. Nejprve vzniká ester boronové kyseliny, který je následně kyselé hydrolyzován na cílovou boronovou kyselinu. v případě využití dvou ekvivalentů polárního organokovu vzniká ester borinové kyseliny a po hydrolyze borinová kyselina.



Boronové kyseliny jsou obecně slabé kyseliny a reagují s vodou jiným způsobem než například karboxylové kyseliny.

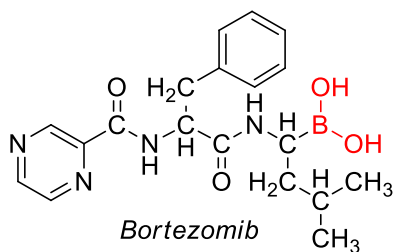


Boronové kyseliny při svém záhřevu eliminují tři molekuly vody a vznikají cyklické molekuly (anhydridy) tzv. boroxiny.



Využití boronových kyselin, jejich esterů i anhydridů je poté zejména v moderních, přechodnými kovy katalyzovaných, reakcích.

Příkladem praktického využití boronových kyselin, mimo organickou syntézu, může být např. protinádorové léčivo Bortezomib.

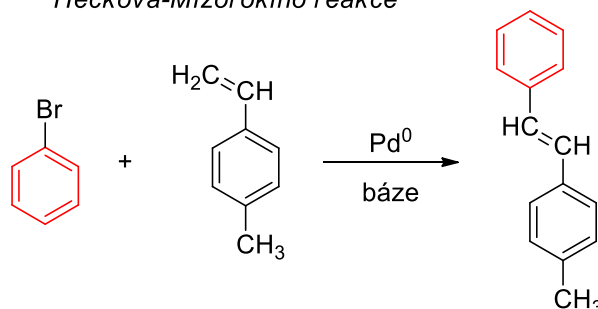


2.6 Moderní a průmyslové aplikace organokovových činidel

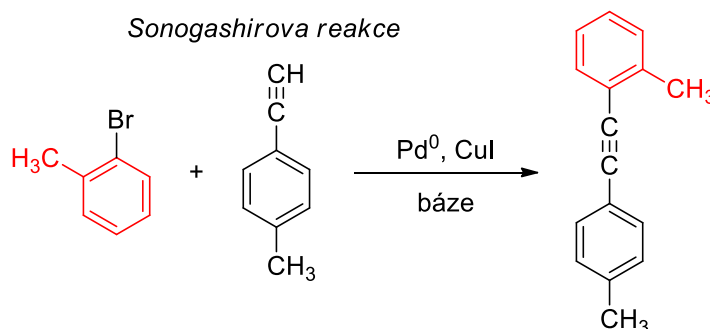
Jedním z nejvýznamnějších moderních použití organokovových sloučenin jsou takzvané cross-coupling reakce. Jedná se o jakoukoliv reakci, kde dochází ke spojování atomů za vzniku nové vazby. Česky se často využívá pojem kaplingové reakce a „cross“ neboli křížový značí, že jsou spojovány dva různé fragmenty. Nejčastěji využívaným kovem pro tento typ reakce je palladium v oxidačním stavu 0 (Pd^0). Jedná se o moderní nástroj, který zpřístupňuje přípravu sloučenin, které by dříve bylo velmi složité, či nemožné připravovat. Tyto reakce jsou často velmi citlivé na přítomnost kyslíku a vody a je tak třeba s nimi pracovat za speciálních podmínek, ve zvláštních aparaturách, umožňujících vyloučení vlhkosti v inertní atmosféře (N_2 , Ar).

Jedním z případů jsou reakce, kde dochází ke spojování halogenderivátů a druhé sloučeniny nesoucí násobnou vazbu.

Heckova-Mizorokiho reakce



Sonogashirova reakce



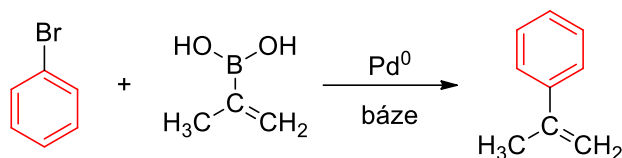
Limitací všech těchto metod je hybridizace atomu uhlíku, který je připojen k halogenu. Tyto reakce jsou výborně zvládnuté pro uhlíky s sp^2 a sp hybridizací. Obecným trendem u všech zmíněných reakcí je, že nejrychleji reakci podléhají jódderiváty R-I a poté bromderiváty R-Br . Chlorderiváty R-Cl jsou v tomto typu reakcí velmi málo reaktivní a vyžadují speciální aktivaci. Fluorderiváty R-F nereagují vůbec.

Heckova-Mizorokiho je jednou z prvních cross-coupling reakcí a byla za ni udělena NC. Jedná se o metodu, jak připravovat alkeny v trans- uspořádání.

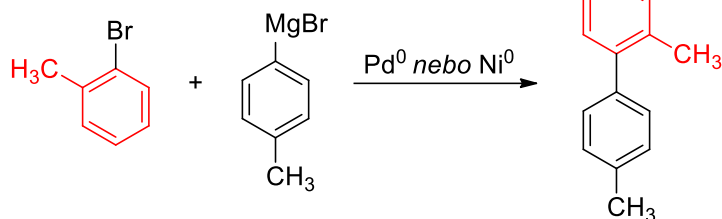
V případě spojování terminálního alkynu s halogenderivátem, se jedná o reakci dle Sonogashiry. Tato reakce bývá prováděna za katalýzy dvou kovů, a to Pd⁰ a Cu⁺ (často ve formě CuI).

Druhá skupina cross-coupling reakcí využívá spojování halogenderivátů a organokovových či organoprvkových sloučenin.

Suzukiho-Miyaurova reakce



Kumadova-Corriova reakce

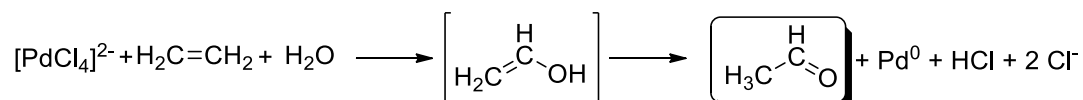


Jednou z nejrozšířenějších reakcí je Suzukiho-Miyaurova reakce, kdy snadno dostupné boronové kyseliny, lze spojovat s halogenderiváty. Výhodou této reakce je možnost pracovat ve vodě, kyslík je však stále potřeba vyloučit. Jedná se o velmi dobře propracovanou metodu, která bývá pro svou univerzálnost často „první volbou“, kterou chemik zvažuje. Lze rovněž využít Grignardova činidla v Kumadově-Corriově kaplingu. Tato reakce však zdaleka není univerzální, dá se označit za problematickou a často bývá lepších výsledků dosahována při použití Ni⁰, jako katalyzátoru.

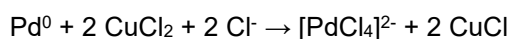
Průmyslově významné reakce

Wacker proces – výroba acetaldehydu

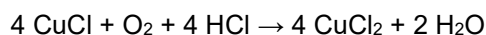
Velmi významnou průmyslovou metodou, využívající organokovové komplexy Pd je Wacker proces. Jedná se o reakci alkenu s vodou a průmyslově se využívá zejména pro výrobu acetaldehydu (ethanal) z ethenu. Reakce probíhá tak, že tetrachloropalladatan reaguje s vodou a ethylenem. Dojde k zavedení OH skupiny z vody na ethen. Vzniklý enol je nestabilní a okamžitě se přesmykuje na aldehyd.



Problémem však je, že dochází k redukci palladia ze stavu 2+ na 0, reakce by tak spotřebovala veškeré Pd^{2+} a dále již neprobíhala. Bylo by tedy potřeba používat stechiometrické množství Pd, což by bylo velmi nákladné a zároveň ekologicky nepřijatelné. Do reakční směsi je proto přidáván CuCl_2 , který dokáže oxidovat Pd^0 zpět na Pd^{2+} .



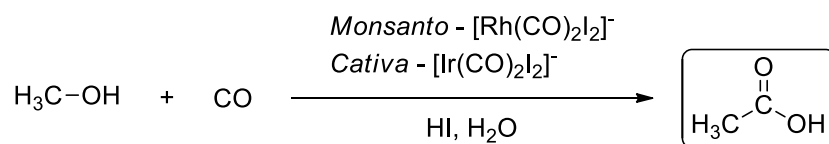
Výhodou je že CuCl je možné zpětně oxidovat na CuCl_2 pomocí kyslíku a není tak nutné provádět reakci se stechiometrickým množstvím CuCl_2 .



V tomto katalytickém systému je tedy možné oxidovat ethen pomocí kyslíku na acetaldehyd.

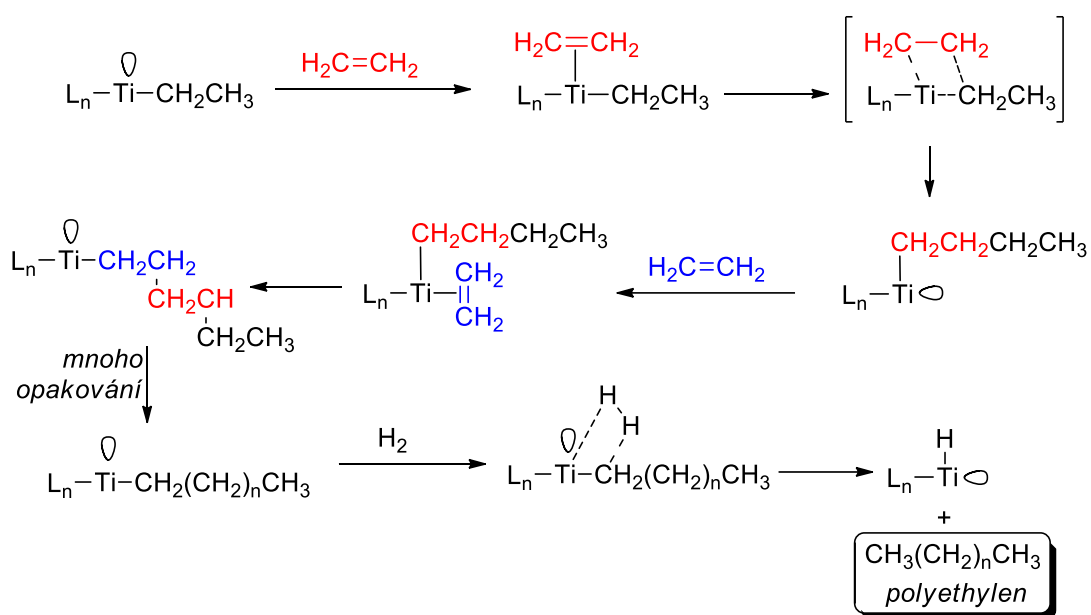
Monsanto/Cativa proces – výroba kyseliny octové

Kyselina octová je velmi významná chemikálie, která je pro potravinářské účely připravována biotechnologicky. Pro přípravu technické kyseliny octové se využívá katalytické karbonylace methanolu pomocí oxidu uhelnatého. Tuto reakci je možno realizovat buď na komplexech Rh (Monsanto proces, diiodido-dikarbonylrhodnan) nebo Ir (Cativa proces, diiodido-dikarbonyliridnan) za přítomnosti jodovodíku a vody.

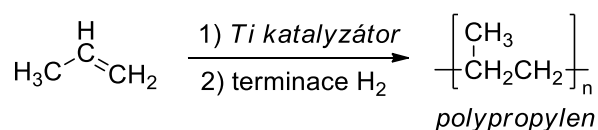


Zieglerova-Nattova polymerace

Jednou z nejvýznamnějších moderních aplikací je využití komplexu Ti a dalších kovů k přípravě polymerů. v nejjednodušším náhledu máme Ti, který je koordinován dalšími ligandy, které se liší v jednotlivých procesech (obecný zápis n nespecifikovaných ligandů = L_n). K centrálnímu kovu (Ti) se na volné koordinační místo (\emptyset) koordinuje alken (ethen) a dochází k inserci do již existující vazby Ti-C(sp^3), která je nestálá. Tímto procesem dochází k prodlužování řetězce a vzniká nové volné koordinační místo, kam je koordinována další molekula alkenu. Ta opět podléhá inserci a dochází tak k dalšímu narůstání řetězce. Tento proces se mnohonásobně opakuje až do momentu, kdy je řízeně ukončen (terminován) vodíkem H_2 a dojde k uvolnění výsledného polymeru (polyethylen).

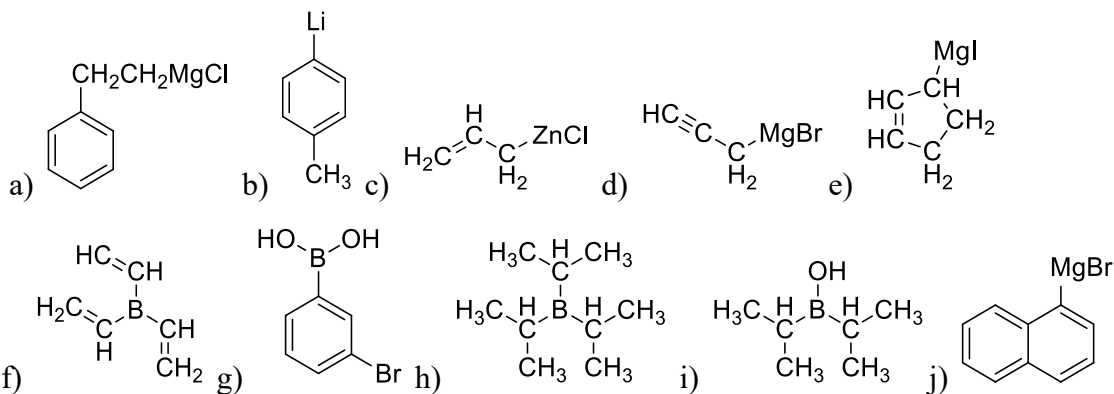


Tento proces je však použitelný i pro polymeraci jiných alkenů, např. propenu.

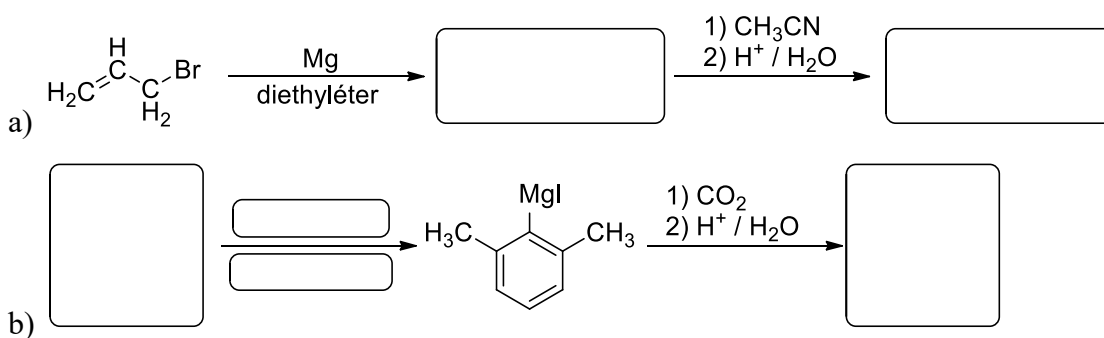


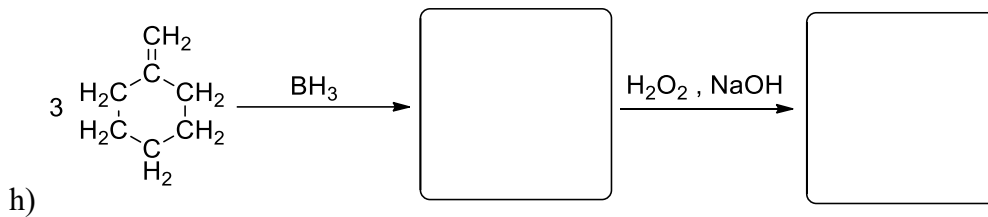
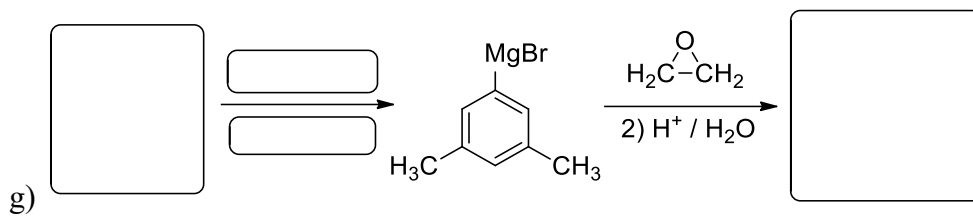
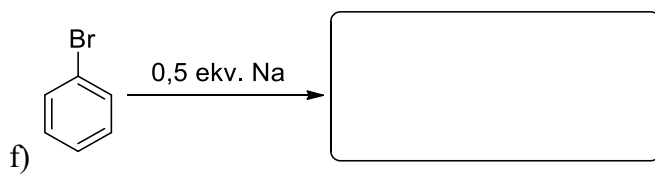
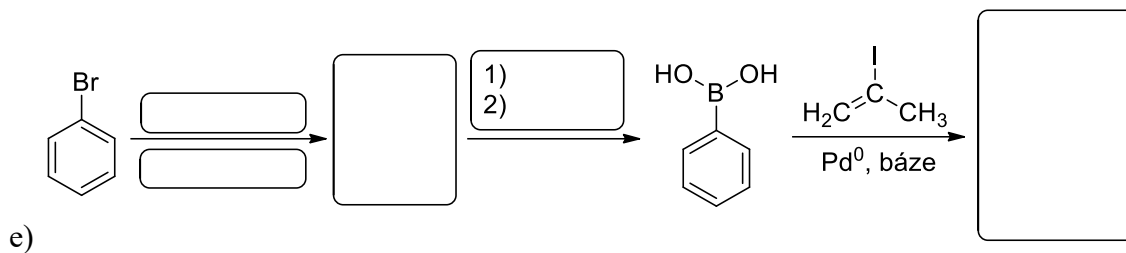
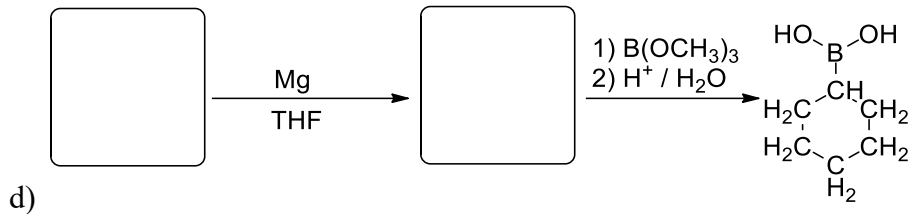
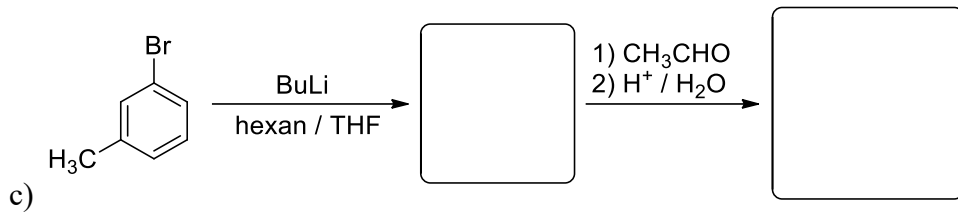
Otázky k procvičení učiva

- 1) Jak můžete připravit brombenzen?
- 2) Jak se průmyslově připravuje oxiran?
- 3) Navrhněte přípravu 2-fenylpropan-2-olu bez využití organokovových činidel.
- 4) Jak připravíte benzylchlorid z toluenu?
- 5) Navrhněte dvě varianty, jak připravit trifenylmethanol s použitím organokovů.
- 6) Navrhněte laboratorní metody k přípravě acetaldehydu a kyseliny octové.
- 7) Navrhněte přípravu 4-ethynyltoluenu z 4-methylstyrenu.
- 8) Navrhněte přípravu prop-2-en-1-ylboronové kyseliny z propynu.
- 9) Proč není možné připravit Grignardovo činidlo v ethanolu?
- 10) Jak můžete selektivně připravit 1-brom-2-methoxybenzen s využitím organokovů?
- 11) Převed'te systematický název na vzorec
 - a) fenylmagnesiumchlorid b) *terc*-butyllithium c) 3-methylfenylmagnesiumjodid
 - d) prop-2-en-1-ylmagnesiumbromid e) 3,5-dimethylfenyllithium f) vinylmagnesiumbromid
 - g) fenylzinkiumchlorid h) benzylmagnesiumbromid i) 4-bifenylylmagnesiumchlorid
 - j) vinylboronová kyselina k) tributylboran
- 12) Pro následující vzorce vytvořte systematický název:



13) Doplňte následující reakční schémata:





3 Didaktický rozbor

3.1 Střední průmyslová škola chemická Pardubice

Střední průmyslová škola chemická Pardubice (SPŠCH Pardubice) byla založena již roku 1946. v roce 1960 obdržela vlastní budovu v centru Pardubic (ulice Na Třísele), kde setrvala až do stěhování do areálu v městské části Polabiny v roce 2011 [17]. Se stěhováním školy byla také výrazně rozšířena nabídka studijních oborů nad rámec původního, čistě chemického, zaměření.

V současnosti SPŠCH Pardubice nabízí čtyřleté studijní obory, zakončené maturitní zkouškou [18]:

Aplikovaná chemie (ŠVP – Chemicko-farmaceutická výroba, Analytická chemie, Analýza chemických a biologických materiálů, Forenzní technika a expertíza).

Požární ochrana (ŠVP – Chemik požární ochrany, Požární prevence a bezpečnost práce).

Bezpečnostně právní činnost (ŠVP – Forenzní věda, Ochrana osob a majetku).

Dále jsou v nabídce tříleté učební obory, zakončené získáním výučního listu: Chemik, Kadeřník.

Třetí skupinou nabízených oborů jsou dvouleté nástavbové programy pro absolventy učebních oborů, zakončené maturitní zkouškou: Vlasová kosmetika, Chemik operátor, Bezpečnostní služby.

Mimo těchto studijních oborů škola poskytuje zároveň rozsáhlou možnost doplňování profesních kvalifikací.

3.2 Komu je tento studijní text určen

Prezentovaný učební text může vhodně doplnit a rozšířit výuku povinného předmětu Organická chemie ve studijním oboru Aplikovaná chemie (28-44-M/01). Tento předmět je vyučován ve druhém ročníku a je dotován 5 hodinami týdně (z toho 1 hodina je věnována cvičení). Druhým předmětem, který částečně může obsahovat tematiku organokovů je předmět Speciální organická chemie. Tento povinný předmět je dotován 1 hodinou týdně pro studenty ŠVP – Chemicko-farmaceutická výroba, Analytická chemie, Analýza chemických a biologických materiálů.

3.3 Didaktická analýza předkládaného textu

V rozpisu učiva a výsledků vzdělávání v předmětu Organická chemie je v části „Deriváty uhlovodíků“ zmíněna kapitola „sloučeniny organokovové“ [19]. Převážná většina tohoto textu spadá do oblasti zájmu tohoto předmětu.

V případě předmětu Speciální organická chemie v části „Makromolekulární látky“ by tento text mohl částečně rozšířit kapitolu „syntéza polymerů“ a to konkrétně pasáž o průmyslových aplikacích organokovů [20].

Tento text si klade za cíl rozšířit výuku této problematiky, vzhledem k jejímu rostoucímu významu. Předložený text může být rovněž odrazovým můstkem pro další studium organokovové chemie. Vzhledem k tomu, že tento text do značné míry předpokládá znalost základních pojmů užívaných v organické chemie, by bylo vhodné jej ponechat až na samotný závěr školního roku, kdy budou všechny pojmy náležitě probrány. Zároveň je předpokládána důkladná znalost předmětu Obecná a anorganická chemie, který je vyučován v prvním ročníku.

Text je vytvořen ve čtyřech blocích, kdy první blok nabízí motivační úvod a základní vymezení oboru. Druhý blok prezentuje a systematicky popisuje reaktivitu polárních organokovů. Ve třetím bloku následuje stručné seznámení s organickými sloučeninami bóru. Poslední část alespoň nastiňuje moderní využití organokovových činidel v přípravě organických látek a seznamuje s moderními průmyslovými aplikacemi.

Na konci textu jsou prezentovány otázky, jednak testující znalost předloženého tématu ale zároveň také otázky, zaměřené na začlenění nově nabytých znalostí do celkového kontextu organické chemie.

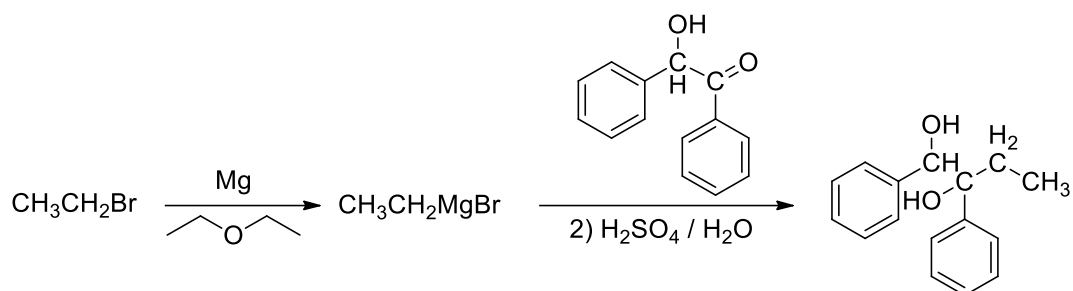
V textu je využito adekvátní množství chemických rovnic, ve kterých jsou často, pro zpřehlednění reakcí, vyznačeny významné atomy, účastníci se reakce. v řadě rovnic je také vyznačena polarita jednotlivých vazeb, která pomáhá k pochopení dané reaktivity. Pro studenty je klíčové pochopit principy těchto reakcí, které lze vždy vykládat jako reakce elektrofilu a nukleofilu. U vybraných reakcí je uvedeno jejich praktické využití v syntéze léčiv.

3.4 Další dostupný didaktický materiál

Laboratorní cvičení

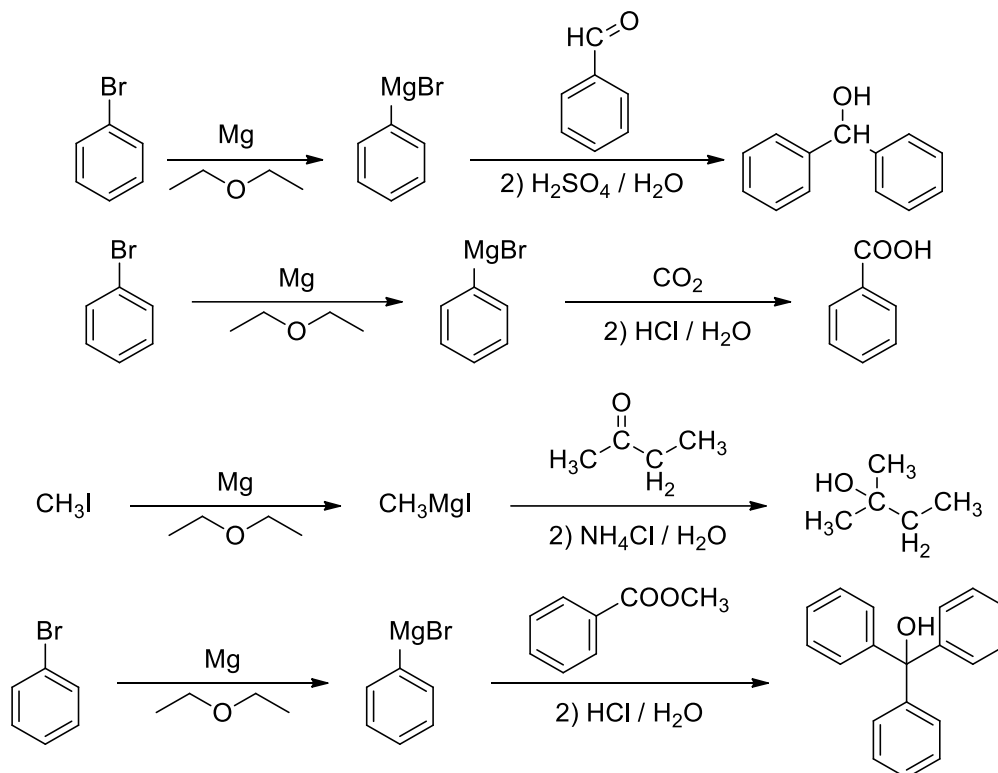
Nejvhodnější metodou pro studium organokovů je vlastní laboratorní úloha, která umožní aplikaci poznatků. Vzhledem k povaze polárních organokovů je velká část reakcí neproveditelná bez práce za suchých podmínek.

Skripta Masarykovy univerzity „Návody ke cvičení C2200 Chemická syntéza“ popisují pracovní postup pro přípravu Grignardova činidla a jeho adici na keton dle rovnice ([21] str. 23–24):

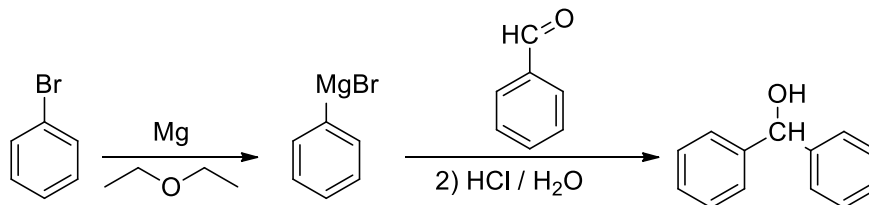


Návod však předpokládá využití elektromagnetických míchaček a suchého diethyléru. To může značně komplikovat vlastní provedení v podmínkách školní laboratoře.

Skripta Univerzity Pardubice „Návody pro laboratorní cvičení z organické chemie“ popisují laboratorní přípravu dle následujících čtyř rovnic ([22] str. 80, 81, 82, 91):



Na syntetickém kanále **Random Experiments Int. - Experiments and syntheses** (<https://www.youtube.com/user/VPCSH1USER>) lze nalézt video týkající se přípravy difenylmethanolu – Preparation of benzhydrol (Grignard reaction) (<https://www.youtube.com/watch?v=PP4MOE0ha6A>) dle rovnice:



V případě zmíněných kanálů se nejedná o videa z plně profesionálních laboratoří, avšak laboratorní vybavení i technika všech autorů jsou na dobré úrovni.

Návodné video z profesionální univerzitní laboratoře lze nalézt na kanálu **University of Toronto Scarborough** (<https://www.youtube.com/user/uoftscarborough>). Prezentovány jsou obecné základy práce s Grignardovými činidly – UTSC - Chemistry Lab Grignard Reaction Experiment (<https://www.youtube.com/watch?v=s3sShnm1ArM>).

K procvičování problematiky organokovů (potažmo celé organické chemie) je možné využít portál Organická chemie, pod hlavičkou VŠCHT Praha (<https://och.vscht.cz/>). Webové rozhraní umožňuje navolit si příslušné okruhy otázek a prohlížení úloh z vybrané oblasti, případně tvorbu testů. Jedná se primárně o vysokoškolský materiál, spousta úloh je však bez problému aplikovatelná i na středoškolskou úroveň.

4 Závěr

V této práci jsem se zaměřil na přípravu učebního textu pro předmět Organická chemie na středních školách chemického zaměření. Navrhovaný text je zaměřen na problematiku organokovových sloučenin.

V teoretické části této práci jsem vymezil pojem učebního textu. Na základě současné literatury jsem shrnul strukturu, vlastnosti a zásady psaní učebních textů.

V části věnované vlastnímu učebnímu textu byla vymezena problematika organokovů, jejich dělení, nomenklatura a podrobné syntetické využití. Byla dále rozpracována středoškolsky opomíjená témata organických sloučenin bóru a moderních aplikací přechodných kovů, včetně průmyslových aplikací.

Při sestavování chemických rovnic bylo dbáno na zvýraznění atomů, účastnících se reakce, případně zdůrazněny elektronické efekty, napomáhající porozumění reakčním mechanismům.

Uvedeny jsou rovněž kontrolní a doplňující otázky, které studenty mohou směřovat k hlubšímu porozumění problematice. Nastolené otázky nabízí možnost integrovat organokovy do celkového kontextu organické chemie.

Návrh tohoto učebního textu vychází z uvedené literatury a z mé vlastní laboratorní praxe. Součástí didaktického rozboru je odkaz na dostupné návody laboratorních úloh a internetové zdroje, zejména videa ukazující práci s organokovovými činidly.

Tato práce může sloužit jako základ pro inovaci předmětu Organická chemie a může pomoci studentům, chystajícím se ke studiu na vysoké škole, pochopit složitější koncepty.

5 Přehled použité literatury

- [1] J. Čáp, Psychologie pro učitele, 1. vyd., Portál, Praha, 2001.
- [2] J. Průcha, Učebnice: teorie a analýzy edukačního média, Paido, Brno, 1998.
- [3] O. Lepil, Teorie a praxe tvorby výukových materiálů, 1. vyd., Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 2010.
- [4] prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D., Přednášky z předmětu Organokovy v organické syntéze, <http://bures.upce.cz/oos.html> (přístup 23. 5. 2020).
- [5] J. Hanusek, Organická chemie, Vyd. 3., dopl. a opr, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2010.
- [6] J. Hanusek, P. Šimůnek, Základy organické syntézy, Vydání druhé, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2017.
- [7] J. Šňupárek, Makromolekulární chemie, Vyd. 3., dopl. a opr, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2014.
- [8] F. Hampl, S. Rádl, J. Paleček, Farmakochemie, 2., rozš. vyd, Vydavatelství VŠCHT, Praha, 2007.
- [9] C. Elschenbroich, Organometallics, 2nd, rev. ed ed., VCH, New York, 1992.
- [10] A. de Meijere, F. Diederich, Metal-catalyzed cross-coupling reactions, 2nd, completely rev. and enl. ed ed., Wiley-VCH, Weinheim, .
- [11] Robert Brent, The Golden Book of Chemistry Experiments, Western Publishing, 1960.
- [12] Scopus preview - Scopus - Welcome to Scopus, <https://www.scopus.com/home.uri> (přístup 6. 6. 2020).
- [13] Monsanto process, Wikipedia. (2018). https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Monsanto_process&oldid=870575601 (přístup 23. 5. 2020).
- [14] Cativa process, Wikipedia. (2019). https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Cativa_process&oldid=900579341 (přístup 23. 5. 2020).
- [15] Organometallic chemistry, Wikipedia. (2020). https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Organometallic_chemistry&oldid=953523291 (přístup 23. 5. 2020).
- [16] 31.4: Ziegler–Natta Catalysts and Polymer Stereochemistry, Chem. Libr. (2015). [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Smith\)/Chapter_31%3A_Synthetic_Polymers/31.4%3A_Ziegler%E2%80%93Natta_Catalysts_and_Polymer_Stereochemistry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Smith)/Chapter_31%3A_Synthetic_Polymers/31.4%3A_Ziegler%E2%80%93Natta_Catalysts_and_Polymer_Stereochemistry) (přístup 23. 5. 2020).
- [17] Historie školy | SPŠCH, (2020). <https://www.spsch.cz/informace-o-skole/historie-skoly/> (přístup 7. 6. 2020).
- [18] SPŠCH, (2020). <https://www.spsch.cz/uvodni-stranka/> (přístup 7. 6. 2020).
- [19] SPŠCH Pardubice, Rozpis učiva a výsledků vzdělávání: Organická chemie, 2. ročník, (2020). Interní dokument (přístup 7. 6. 2020).
- [20] SPŠCH Pardubice, Rozpis učiva a výsledků vzdělávání: Speciální organická chemie, 3. ročník, (2020). Interní dokument (přístup 7. 6. 2020).
- [21] Návod ke cvičení C2200 Chemická syntéza, Masarykova univerzita, Brno, 2011. <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2011/C2200/um/navody.pdf>. (přístup 7. 6. 2020)
- [22] V. Macháček, J. Kulhánek, J. Kaválek, M. Ludwig, J. Mindl, J. Panchartek, O. Pytela, M. Sedlák, J. Socha, A. Čegan, Návod pro laboratorní cvičení z organické chemie, 2. vydání, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2004.