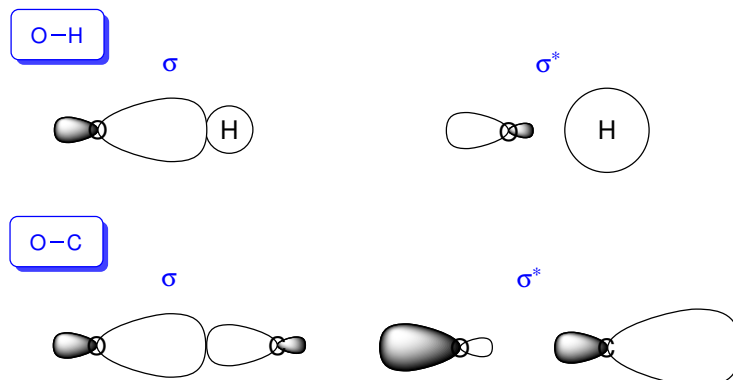


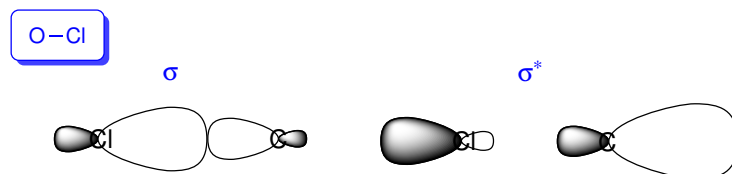
## Řešení domácího úkolu č. 5

1. Obecně platí, že ve vazebném orbitalu má větší podíl orbital s nižší energií – orbital atomu, který má vyšší elektronegativitu.

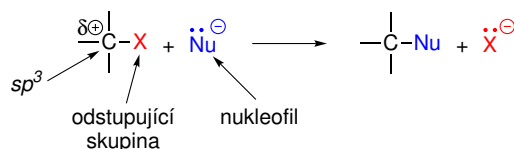
Pro  $\sigma$  vazby v molekule ethanolu:



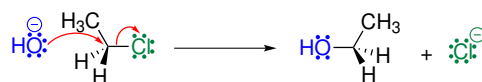
Pro vazbu C-Cl v molekule chlorethanu:



Tvar orbitalů má významné souvislosti s reaktivitou. Uvažme například nukleofilní substituci, kterou obecně znázorňuje následující schéma:



Odstupující skupinou je typicky konjugovaná báze silné kyseliny, halogenidové anionty proto mohou vystupovat jako tyto odstupující skupiny. Směr příchodu nukleofilu (zde  $\text{OH}^-$ ) k atomu uhlíku, který nese odstupující skupinu, není náhodný.

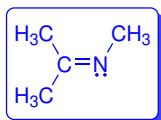


Během reakce dochází ke stabilizující interakci obsazeného nevazebného elektronového páru nukleofilu s prázdným protivazebným orbitalem  $\sigma$  vazby C-Cl. Nukleofil se proto přibližuje v ose vazby C-Cl z opačné strany, kde má  $\sigma^*$  orbital maximum

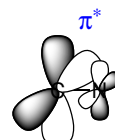
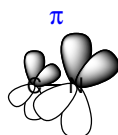
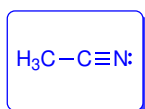


2. Obecně platí, že ve vazebném orbitalu má větší podíl orbital s nižší energií – orbital atomu, který má vyšší elektronegativitu.

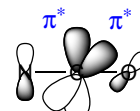
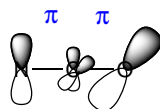
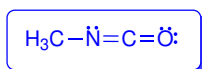
Pro  $\pi$  vazbu v molekule iminu:



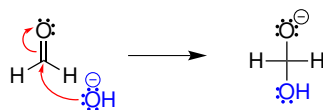
Pro  $\pi$  vazby v molekule acetonitrilu:



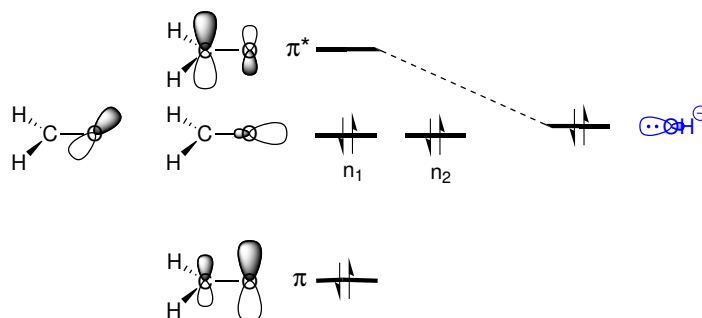
Pro  $\pi$  vazby v molekule isokyanátu:



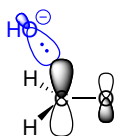
Vliv interakce orbitalů na průběh reakce lze demonstrovat na příkladu nukleofilní adice hydroxidového aniontu na karbonylovou skupinu formaldehydu.



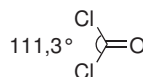
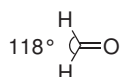
Pro směr příchodu nukleofilu je určující kombinace nevazebného elektronového páru  $\text{OH}^-$ , který představuje LUMO molekuly, s protivazebným  $\pi^*$  orbitalem vazby  $\text{C}=\text{O}$ , který odpovídá HOMO formaldehydu. Orbitaly  $\pi$  vazby vznikají kombinací dvou atomových  $p$  orbitalů, do vazebného orbitalu přispívá větší měrou  $p$  orbital elektronegativnějšího atomu kyslíku, do protivazebného orbitalu  $\pi^*$  přispívá větší měrou  $p$  orbital atomu uhlíku.



Pokud se interakce s nukleofilem účastní  $\pi^*$  orbital, lepšího překryvu bude dosaženo při přiblížení hydroxidového aniontu k atomu uhlíku.



3. Řešení:



- (a) S ohledem na vazebné poměry atomu uhlíku by se mělo jednat o  $sp^2$  hybridizaci, vazebný úhel X–C–X by měl být  $120^\circ$ .
- (b) S rostoucím podílem  $s$  orbitalu (a klesajícím podílem  $p$ -orbitalu) se zvětšuje vazebný úhel:

$sp^3$	$109^\circ$
$sp^2$	$120^\circ$
$sp$	$180^\circ$

Na vazbě C–X se větší měrou podílí  $s$ -orbital v molekule formaldehydu.

- (c) Od očekávané hybridizace  $sp^2$  se více odchyluje fosgen, ve vazbě C–X má větší podíl  $p$ -orbital, hybridizace se posunuje k  $sp^3$ . Vysvětlit tento jev můžeme vysvětlit vyšší elektronegativitou atomu chloru a rozdíly ve vlastnostech  $s$  a  $p$ -orbitalů. Elektronové v  $p$ -orbitalu jsou volněji poutány k atomu, je proto atom tvoří kovalentní vazby k elektronegativnějším atomům přednostně s využitím těchto orbitalů.