



**Struktura organických látek**

**Reakce organických látek**

# Obsah

<b>Struktura organických látek</b>	<b>4</b>
Typy vzorců . . . . .	4
Izomerie . . . . .	7
Vaznost prvků . . . . .	8
Vazebné poměry a prostorové uspořádání . . . . .	10
Konjugace . . . . .	15
Rezonanční vzorce . . . . .	18
Polarita a polarizovatelnost vazeb . . . . .	21
<b>Reakce organických látek</b>	<b>25</b>
Zápis organických reakcí . . . . .	25
Klasifikace reakcí . . . . .	26
Reakční mechanismus a jeho zápis . . . . .	27
Oxidace a redukce v organické chemii . . . . .	30
<b>Shrnutí</b>	<b>32</b>
UČIT SE, UČIT SE, UČIT SE . . . . .	34
Řešení úkolů k samostatnému řešení . . . . .	36
Řešení opakovacích úkolů . . . . .	39
Řešení úkolů pro zvídavé chemiky . . . . .	41



### Vysvětlivky:



**Řešené příklady k procvičení** – úkoly, které se nacházejí bezprostředně za probranou látkou. Úkol obsahuje vzorové řešení spolu s komentářem k postupu řešení.



**Úkol k samostatnému řešení** – úkoly, které se nacházejí za probranou látkou. Řešení se nachází na konci kapitoly.



**Otzávka pro zvídavé chemiky** – úlohy na přemýšlení, jimiž si lze prohloubit učivo středoškolské chemie. Znalost odpovědí na tyto otázky již nespadá do základních vědomostí středoškolské chemie.



## Struktura organických látek

V následující kapitole se dozvímme, jakým způsobem zapisujeme vzorce organických sloučenin, jaké jsou vazebné poměry v molekulách těchto sloučenin a jak vazebné poměry souvisejí s prostorovým uspořádáním atomů v molekulách. Dozvímme se dále, jak zapisujeme chemické reakce organických sloučenin. Nezalekněte se toho, že se budeme od počátku setkávat se sloučeninami, názvy a reakcemi, které probereme až později. Tyto sloučeniny a reakce budou sloužit jako konkrétní příklady obecných principů. Navíc v organické chemii není podstatná znalost názvů nebo klasifikace funkčních skupin, ale to, jaké má určité seskupení atomů vlastnosti a jak díky tomu bude látka reagovat.

Určitě jste se již setkali nebo se setkáte s molekulovými stavebnicemi. Krása organické chemie spočívá v tom, že si chemik může s molekulami hrát podobně jako s těmito stavebnicemi – různě spojovat atomy a přeskupovat vazby a u nové molekuly může velmi dobře odhadnout, jaké bude mít vlastnosti a jak bude reagovat. Samozřejmě tato volnost není libovolná, ale zkuste se na organickou chemii takto dívat a přistupovat takto i ke studiu dalších kapitol.



### Typy vzorců

Chemie se snaží popsat a předpovídat chování a reaktivitu atomů a molekul, což jsou částice v naprosté většině tak malé, že nemohou být přímo spatřeny, navíc se v jejich chování uplatňují kvantové jevy, které nemají analogii v makroskopickém světě. Pokud tedy chce chemik uvažovat o vlastnostech atomů a molekul, musí použít určitou zjednodušenou reprezentaci, model, který bude na základě analogie s makroskopickými objekty názorný, přístupný myšlení a zároveň bude do co největší míry vystihovat vlastnosti skutečných atomů a molekul.

Sloučeniny jsou v chemii reprezentovány **vzorcí**, pomocí kterých můžeme například vyjádřit, jaké je složení molekuly, jakým způsobem jsou atomy mezi sebou pospojovány, jaké je rozložení atomu v prostoru, a v neposlední řadě můžeme pomocí vzorců popisovat chemické reakce. Ve vzorcích jsou atomy zastupovány obvykle symboly prvků a kovalentní vazby spojnicemi mezi těmito symboly.

*Chemický vzorec*

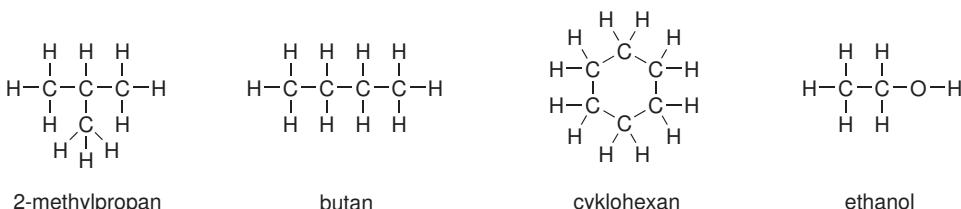
Jedním z typů vzorců je **sumární (molekulový) vzorec**, který vyjadřuje prvkové složení molekuly a počet atomů jednotlivých prvků. Jako příklad si uvedeme sumární vzorce 2-methylpropanu, butanu, cyklohexanu a ethanolu:

*Sumární vzorec*

C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
2-methylpropan	butan	cyklohexan	ethanol

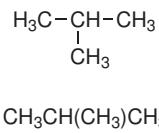
S těmito vzorcemi se v organické chemii často nesetkáme. Důvod vysvítá již ze zvoleného příkladu, kde vidíme, že dvě rozdílné sloučeniny mají stejný sumární vzorec. Co dvě uvedené sloučeniny o sumárním vzorci C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> odlišuje, je tzv. **konstituce**, tedy způsob, jakým jsou dané atomy tvořící molekulu mezi sebou pospojovány. K popisu konstituce užíváme **konstituční (strukturní) vzorce**, v případě zvolených sloučenin by vypadaly takto:

*Konstituce a konstituční vzorec*

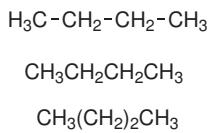




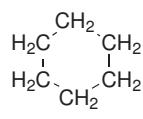
Uvedený způsob zápisu konstituce je názorný ale nepraktický. Hledají se proto cesty k zjednodušení jeho zápisu. Jednou z cest je použití tzv. **racionálních (funkčních) vzorců**, které umožňují zdůraznit přítomnost určitých skupin v molekule. V našem případě by mohly mít tuto podobu:



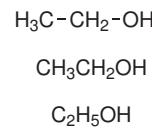
2-methylpropan



butan



cyklohexan

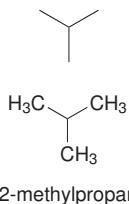


ethanol

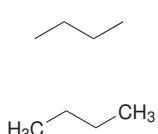
Racionální vzorec

V organické chemii se s oblibou užívá zjednodušený zápis konstitučního vzorce lomenou čárou (tzv. **čárový vzorec**), kde konec čáry nebo vrchol (zlom čáry) představuje atom uhlíku. Atomy vodíku se zpravidla nezapisují, pokud ale uvedeme druh atomu symbolem prvků, musíme naopak všechny atomy vodíku vyznačit. Zpravidla se v tím setkáme v případě atomů jiných než je atom uhlíku. Abychom předešli možné záměně vzorce molekuly za uhlovodíkový zbytek, budeme v této učebnici všechny atomy na konci řetězce explicitně uvádět (příkladem jsou spodní varianty následujících vzorců).

Čárový vzorec



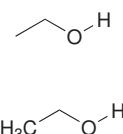
2-methylpropan



butan



cyklohexan



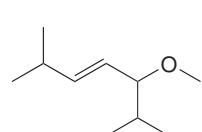
ethanol

### Úkoly k samostatnému řešení č. 1

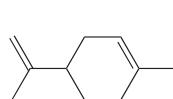
Převeďte konstituční vzorce uvedených sloučenin zapsané lomenou čárou na konstituční vzorce s vyznačením všech atomů. Určete rovněž sumární vzorce těchto sloučenin.



a)



b)



Další variantou je **elektronový strukturní vzorec**, který vyjadřuje uspořádání valenčních elektronů (vazebních i nevazebních) v molekule. Mimo užívání obvyklých symbolů vyjadřujících jednoduchou (-), dvojnou (=) a trojnou (≡) kovalentní vazbu mezi atomy vyjadřujeme přítomnost nevazebného elektronového páru na atomu čárkou (-) nebo také dvěma tečkami (· ·) u symbolu prvku<sup>1</sup>. Přítomnost jednoho nepárového elektronu na atomu vyjadřujeme pomocí tečky (·). Formální náboj atomu vyjadřujeme příslušným symbolem + nebo – uzavřeným v kroužku, což brání záměně symbolu za symbol sčítání nebo odčítání případně elektronový pár. Parciální (částečný) elektrický náboj je vyjadřován symbolem  $\delta$ .

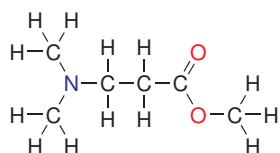
Elektronový strukturní vzorec

<sup>1</sup>V této učebnici budeme používat pro označení volného elektronového páru dvě tečky.



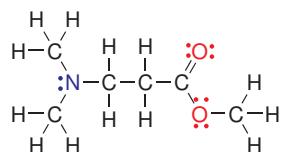
## Řešené úkoly k procvičení

Převeďte následující vzorec na elektronový strukturní vzorec (doplňte nevazebné elektronové páry atomům a případně jejich formální náboje). Při řešení předpokládejte, že všechny atomy kromě vodíku mají elektronový oktet, což znamená, že součet všech elektronů ve vazebních i nevazebných elektronových párech, které obklopují prvek ve valenční vrstvě, je osm a je tím dosaženo stabilního uspořádání.



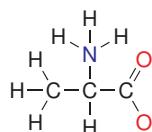
### Řešení:

- Nelekneme se toho, že jsme tuto molekulu dosud neviděli a že jsme tyto látky „nebrali“.
- Doplnění nevazebných elektronových párů:* Při počítání valenčních elektronů, které atom obklopují, započítáváme všechny vazebné i nevazebné elektronové páry. Ze vzorce je patrné, že všechny atomy uhlíku ve sloučenině mají elektronový oktet, tedy není k nim potřeba doplňovat nevazebné elektronové páry. Atom dusíku je obklopen celkem šesti elektronami přítomnými ve 3 kovalentních vazbách, musíme tedy doplnit jeden páru nevazebných elektronů. Podobně si odvodíme, že každý z atomů kyslíku je obklopen čtyřmi elektronami ze 2 kovalentních vazeb. Bude proto potřeba ke každému z těchto atomů doplnit dva elektronové páry pro dosažení elektronového oktetu.



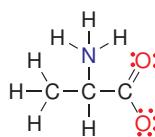
- Doplnění formálních nábojů:* Při určování náboje, který atom nese, musíme nejdříve spočítat, kolik elektronů atomu patří. Nevazebné elektrony patří zcela danému atomu, z elektronového páru, který tvoří kovalentní vazbu k dalšímu atomu, započítáváme polovinu. Následně součet srovnáme s počtem elektronů, které má ve valenční vrstvě neutrální atom (atom vodíku 1, atom uhlíku 4, atom dusíku 5 a atom kyslíku jich má 6). Rozdíl těchto dvou čísel určuje velikost náboje. Pokud atomu ve sloučenině elektrony chybějí, náboj má kladné znaménko, pokud je naopak vyšší, náboj je záporný. Provedeme analýzu pro všechny zbývající atomy v naší sloučenině a zjistíme, že žáden z nich formální náboj nenese.

**Pokuste se splnit stejný úkol pro tuto sloučeninu:**

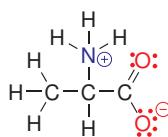


**Řešení:**

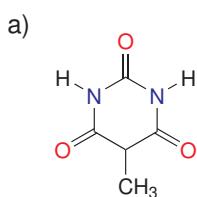
1. Vsimněme si, že ve strukturním vzorci jsou všechny atomy vyjádřeny a není proto potřeba doplňovat atomy vodíku.
2. Nejdříve doplníme elektronové páry: jednoduchou vazbou vázaný atom kyslíku nese tři nevazebné elektronové páry, dvojvazný atom kyslíku nese dva další nevazebné elektronové páry. Zbývající atomy mají elektronový oktet.



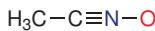
3. Při počítání elektronů zjistíme, že atom dusíku má ve sloučenině čtyři elektrony, což je o jeden elektron méně, než kolik jich má neutrální atom dusíku. Proto atom dusíku nese kladný formální náboj. Podobně jednovazný atom kyslíku nese sedm elektronů, což je o jeden více než v případně neutrálního atomu kyslíku. Tomuto atomu proto přiřadíme záporný formální náboj. Ostatní atomy nejsou nabité.

**Úkoly k samostatnému řešení č. 2**

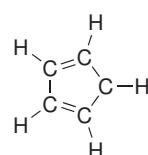
Převeďte následující vzorce na elektronové strukturní vzorce. Předpokládejte, že všechny atomy kromě atomů vodíku mají elektronový oktet.



b)

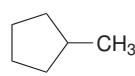


c)

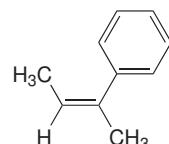
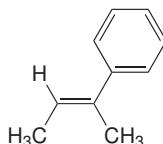
**Izomerie**

**Izomery** jsou látky, jejichž molekuly mají stejné prvkové složení, mají tedy stejný sumární vzorec, ale vzájemně se liší. Izomery dělíme na **konstituční izomery**, které se liší konstitucí, a **prostorové izomery (stereoizomery)**, které mají stejnou konstituci, ale liší se prostorovým uspořádáním atomů v molekulách. Příklad konstitučních izomerů ukazuje následující obrázek.

*Izomer  
Konstituční izomery  
Stereoizomery*



Následující obrázek ukazuje dvojici stereoizomerů. O dělení stereoizomerů do dalších kategorií se dozvíměte později.



## Vaznost prvků

Na stavbě organických látek se mohou podílet téměř všechny prvky periodické tabulky prvků, ale základními stavebními kameny jsou především atomy uhlíku, vodíku, dusíku, kyslíku, halogenů a v menší míře další nepřechodné prvky. Charakteristickým znakem těchto prvků je, že vykazují typickou **vaznost**, tady počet kovalentních vazeb, které z daného atomu vycházejí a poutají jej k sousedním atomům. Atom uhlíku je ve stabilních organických sloučeninách typicky čtyřvazný, atom dusíku trojvazný, atom kyslíku dvojvazný a halogeny spolu s vodíkem jsou jednovazné. Pokud je vaznost větší než 1, může jí být dosaženo libovolnou kombinací jednoduché, dvojně nebo trojně vazby. Čtvernou vazbu v organických sloučeninách neznáme.

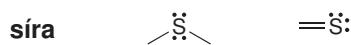
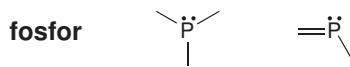
Různé vazebné možnosti zmínovaných prvků ukazuje následující tabulka, u atomů jsou rovněž znázorněny jejich nevazebné (volné) elektronové páry. Všimněte si, že všechny zmínované prvky kromě atomu vodíku splňují **oktetové pravidlo**, což znamená, že součet všech elektronů ve vazebných i nevazebných elektronových párech, které obklopují prvek ve valenční vrstvě, je osm a je tím dosaženo stabilního uspořádání.

*Vaznost prvků*

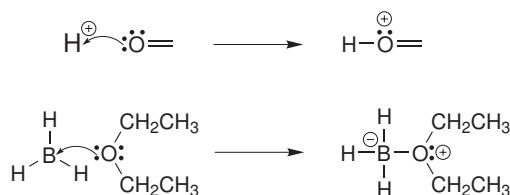
*Oktetové pravidlo*

uhlík	dusík	kyslík	fluor
$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \ddot{\text{N}} \diagdown \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \ddot{\text{F}}: \\ \quad \quad \quad \end{array}$
$\begin{array}{c} / \\ =C \\ \backslash \end{array}$	$\begin{array}{c} =\ddot{\text{N}} \\ \quad \quad \quad \end{array}$	$=\ddot{\text{O}}:$	
$=C=$	$\equiv \ddot{\text{N}} \quad \quad \quad$		
$\equiv C-$			

Stejnou konfiguraci vazeb a volných elektronových páru jako u floru nalezneme i u dalších halogenů. Tato vlastnost prvků ve skupině není omezena pouze na halogeny, ale i v dalších skupinách prvků nacházíme analogické vazebné poměry. Proto například fosfor je typicky trojvazný – podobně jako atom dusíku –, nebo síra je obvykle dvojvazná, v čemž se podobá kyslíku.



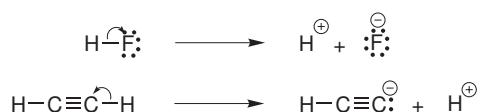
Nalezneme mnoho sloučenin a molekul, ve kterých může dojít k odchylce od typické vaznosti prvku. Tyto molekuly jsou často meziprodukty reakcí, ale mohou být také stabilními sloučeninami. Představme si, že prvek přispěje svým volným elektronovým párem do nové kovalentní vazby s atomem, který do vazby naopak dodá jen prázdný orbital. Popsaný děj již známe z mechanismu vzniku dativní (koordinačně-kovalentní vazby).



V tomto případě se vaznost prvku zvýší o jednotku, ale donornímu atomu ubude jeden elektron, proto ponese kladný formální náboj. Elektronový oktet atomu je však zachován. Pro zmínované prvky situace může vypadat takto:

dusík	kyslík	fluor
$\begin{array}{c}   \\ \text{N}^{\oplus} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{O}^{\oplus} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{F}^{\oplus} \\   \end{array}$
$\begin{array}{c} + \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ \text{O} \\ = \end{array}$	
$\begin{array}{c} + \\ \equiv \\ \text{N} \end{array}$		

Další variantou procesu, který vede k odchylce od typické vaznosti, je zánik kovalentní vazby. Tento zánik se může odehrát vícerými způsoby. Atom si může přisvojit celý elektronový pár původně sdílený v kovalentní vazbě, což vede ke snížení vaznosti atomu o jednotku a vzniku záporného formálního náboje na tomto atomu. I v tomto případě zůstává elektronový oktet atomu neporušen.



Rozdelením kovalentní vazby opačným způsobem, tedy tak, že si vazebný partner našeho atomu vezme sdílený elektronový pár, získáme atom o jednu vazbu chudší a nesoucí kladný formální náboj. Takto dotčený atom má elektronový sextet, tedy součet všech elektronů ve valenční vrstvě je šest. V organické chemii se setkáváme často s karbokationty jako nestálými a reaktivními meziprodukty reakcí. Jejich nestabilita a reaktivita vyplývá z přítomnosti formálního kladného náboje a nedosažení stabilního oktetového uspořádání atomu uhlíku.



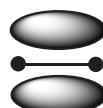
Poslední možností zániku kovalentní vazby je rovnoměrné rozdělení vazebného elektronového páru mezi atomy. Tímto rozdělením odvodíme dvě molekuly nebo atomy s nepárovými elektronami, tzv. **radikály**. Atom nesoucí nepárový elektron je elektricky neutrální, protože počet jeho elektronů odpovídá počtu valenčních elektronů atomu daného prvku, jeho vaznost je menší o jednotku a do elektronového oktetu mu chybí jeden elektron.

Radikál



## Vazebné poměry a prostorové uspořádání

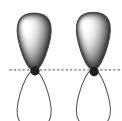
Prostorové uspořádání atomů v molekulách souvisí s vazebnými poměry těchto atomů. Nejdříve si ale připomeňme představu, že kovalentní vazba mezi dvěma atomy vzniká kombinací atomových orbitalů v jejich valenčních vrstvách. Kombinace dvou orbitalů (jejich překryv v prostoru) vede ke vzniku dvou nových orbitalů, z nichž jeden má nižší a druhý vyšší energii. Obsazení energeticky nižšího orbitalu párem elektronů pak vede ke vzniku kovalentní chemické vazby. Z hlediska rozložení elektronové hustoty rozlišujeme  $\sigma$  vazbu, u níž je elektronová hustota koncentrována mezi atomy a je rozložena rovnoměrně kolem spojnice jader, a  $\pi$  vazbu, kdy se elektronová hustota koncentruje do dvou oblaků nad a pod spojnicí jader.

 $\sigma$  a  $\pi$  vazba $\sigma$  vazba $\pi$  vazba

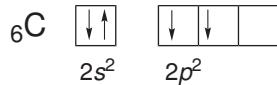
Jednoduchá vazba odpovídá vazbě  $\sigma$ , dvojná vazba kombinaci vazby  $\sigma$  a vazby  $\pi$  a v trojně vazbě najdeme jednu vazbu  $\sigma$  a dvě vazby  $\pi$ . Vazba  $\sigma$  může vzniknout překryvem dvou  $s$  orbitalů, orbitalu  $s$  a orbitalu  $p$  nebo také překryvem dvou  $p$  orbitalů.



Vazba  $\pi$  vzniká bočním překryvem dvou  $p$  orbitalů.



Ve valenční vrstvě prvků druhé periody tabulky prvků se elektrony postupně zaplňují jeden  $2s$  orbital a tři  $2p$  orbitaly. Atom uhlíku nese v těchto orbitalech čtyři valenční elektrony, které se tak mohou podílet na chemické vazbě s dalšími prvky.

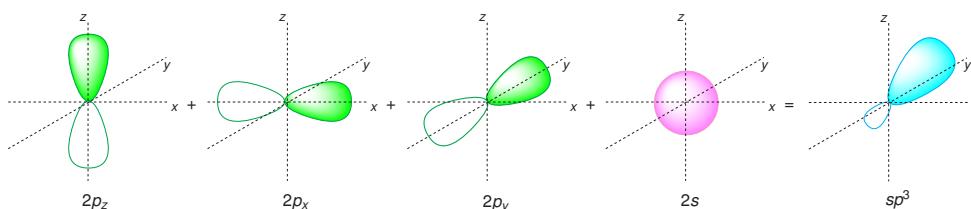


Příkladem sloučeniny, ve které je atom uhlíku poután k sousedním atomům čtyřmi jednoduchými vazbami, je uhlovodík methan CH<sub>4</sub>. Je známo, že molekula methanu má tvar pravidelného čtyřstěnu (tetraedru) s atomy vodíku v jeho vrcholech a atomem uhlíku v jeho středu. Také všechny vazby C–H jsou stejně pevné a jsou od sebe nerozlišitelné. Úhel svíraný dvěma vazbami C–H je přibližně 109,5°.

Z hlediska atomu vodíku je vznik těchto kovalentních vazeb  $\sigma$  bezproblémový – přispěje do nich svým 1s orbitalům a jedním elektronem. Počet valenčních elektronů atomu uhlíku je dostatečný, aby vznikly čtyři vazby. Vzniká však otázka, jak ze tří 2p a jednoho 2s orbitalu sestavit čtyři stejné sigma vazby směřující do vrcholu tetraedru. Logika vede k závěru, že na každé ze čtyř jednoduchých vazeb v molekule methanu se musí podílet z 1/4 každý ze tří 2p orbitalů a z 1/4 orbitalu 2s.

Nejnázorněji tento fenomén zpracovává **teorie hybridizace**, jejíž podstatou je matematická kombinace původních atomových orbitalů do nových orbitalů, které se mohou podílet na kovalentních vazbách. Hybridizace orbitalů je v určitých aspektech podobná skládání vektorů, podívejme se, jak to bude vypadat v případě atomu uhlíku v methanu.

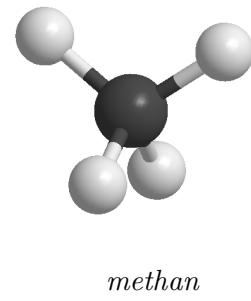
Orientujme všechny 2p orbitaly tak, aby v kladné polovině os x, y a z byly laloky těchto orbitalů se stejným znaménkem vlnové funkce. Dále do středu souřadného systému přidejme 2s orbital, jehož vlnová funkce má v prostoru jen jedno znaménko. Kombinace těchto orbitalů vede ke vzniku nového orbitalu tvaru rotační osmy, který leží ve středu mezi osami x, y a z. Protože však v jedné části prostoru došlo k přičtení a v druhé k odečtení 2s orbitalů, nejsou laloky stejně velké.



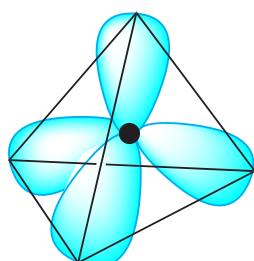
Podobným skládáním můžeme odvodit zbývající tři hybridní orbitaly, které budou směrovat do vrcholů tetraedru, ale vyjma své orientace v prostoru budou stejné. Popsanou hybridizaci označujeme jako  $sp^3$ , protože kombinujeme jeden s a tři p orbitaly.

Nyní je již zřejmé, že překryvem 1s orbitalů čtyř atomu vodíku a čtyř hybridních  $sp^3$  orbitalů uhlíku můžeme sestavit molekulu methanu. Závěry vztahující se k methanu můžeme rozšířit dále na další molekuly obsahující čtyřmi jednoduchými vazbami poutaný atom uhlíku. I v tomto případě budou vazby z atomu uhlíku směrovat přibližně do vrcholu tetraedru, jen ve vrcholech tohoto tetraedru se budou nacházet jiné atomy, než je vodík. Je dobré si uvědomit, že ideální tetraedrické uspořádání nastane jen v případech, kdy všechny čtyři substituenty atomu uhlíku budou stejné, pokud budou odlišné, bude docházet k jeho deformaci.

Pro znázornění prostorového uspořádání atomů kolem  $sp^3$  hybridizovaného atomu uhlíku můžeme použít různých typů projekčních vzorců, které ukazují, jak by se nám molekula jevila při pohledu z určitého místa v prostoru (viz obrázek ukazující molekulu methanu). Tvorba takového projekci však není jednoduchá a při nešikovném provedení může být tato projekce dokonce matoucí. Často se proto setkáme s využitím tzv. **klínkových vzorců**. Představme si, že molekulu methanu orientujeme tak, že dvě vazby C–H jsou rovnoběžné s nákresnou, pak jedna C–H vazba



Hybridizace

Hybridizace  $sp^3$ 

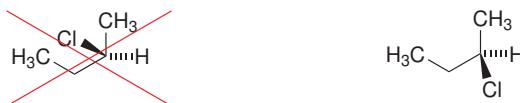
Klínkový vzorec



vyčnívá dopředu a druhá směřuje dozadu. Vazby rovnoběžné s rovinou zakreslíme čárkou jako běžné kovalentní vazby, vazbu směřující dopředu s využitím plného klínku, vazbu směřující dozadu pomocí příčně šrafované čáry nebo klínku.



**Pozor!** Dvě vazby ležící v rovině svírají úhel přibližně  $109,5^\circ$ . Klínky označující vazby směřující před a za rovinu musejí být nakresleny vždy do konkávního úhlu, jinak tento vzorec nereprezentuje správně prostorové uspořádání.

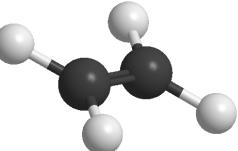
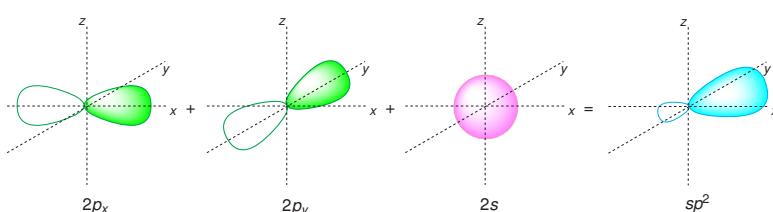


Nejjednodušším příkladem sloučeniny, ve které najdeme atom uhlíku poutaný dvěma jednoduchými vazbami a jednou dvojnou vazbou, je dvouuhlíkatý nenasycený uhlovodík ethen  $C_2H_4$ . Je známo, že všechny atomy v molekule ethenu leží v jedné rovině a atom uhlíku leží ve středu trojúhelníku tvořeného sousedními atomy (dva atomy vodíku a jeden atom uhlíku).

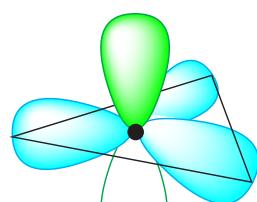
Pro vysvětlení tohoto uspořádání vazeb můžeme opět použít teorii hybridizace. Dvojná vazba je kombinací jedné  $\sigma$  a jedné  $\pi$  vazby. Vzhledem k tomu, že pro vznik  $\pi$  vazby je potřeba jeden  $2p$  orbital uhlíku, zbývají pro tvorbu tří vazeb  $\sigma$  dva  $2p$  orbitaly a jeden  $2s$  orbital.



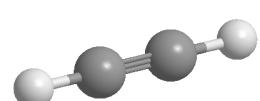
Složením dvou  $2p$  a jednoho  $2s$  orbitalu získáme tři hybridní orbitaly, které směřují do vrcholů rovnoramenného trojúhelníku, přičemž zbývající nehybridizovaný  $2p$  orbital je kolmý na rovinu tohoto trojúhelníku. V případě ethenu je jeden z hybridních orbitalů použit na tvorbu vazby  $\sigma$  s protilehlým atomem uhlíku, zbývající dva orbitaly se podílejí vazbách  $\sigma$  k atomům vodíku. Popsanou hybridizaci označujeme jako  $sp^2$ .



ethen

Hybridizace  $sp^2$ 

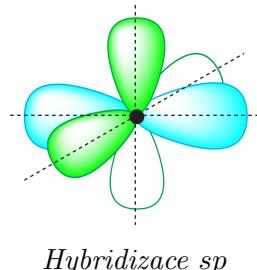
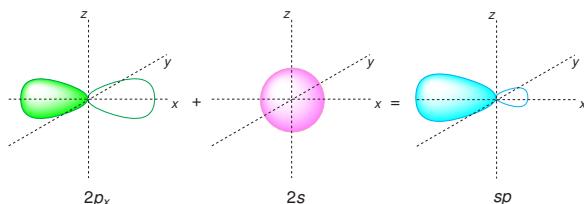
Ethyn je příkladem sloučeniny, ve které nalezneme jednu trojnou a jednu jednoduchou vazbu vycházející z atomu uhlíku. Přítomnost trojně vazby znamená, že každý z atomů uhlíku musí poskytnout dva orbitaly  $2p$  tak, aby z nich mohly bočním překryvem vzniknout dvě vazby  $\pi$ .



ethyn



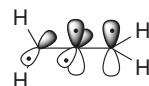
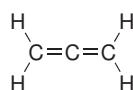
Na zbývajících svou vazbách  $\sigma$  se tedy musejí podílet  $2s$  a zbývající  $2p$  orbital. Jejich kombinací opět vzniknou dva hybridní orbitaly, které budou ležet na jedné přímce a budou se pouze lišit svou orientací (při skládání  $2s$  a  $2p$  orbitalů jen měníme „orientaci“  $2p$  orbitalu).



Hybridizace  $sp$

Popsaná hybridizace, kterou označujeme jako  $sp$ , pak vede k lineárnímu uspořádání atomů, s nimiž je atom uhlíku s touto hybridizací vázán kovalentní vazbou. Protože oba atomy uhlíku v molekule ethynu jsou  $sp$  hybridizovány, je celá molekula lineární (všechny atomy leží na jedné přímce).

Dvě vazby  $\pi$  však nemusejí směřovat k jednomu vazebnému partnerovi. S hybridizací  $sp$  se rovněž setkáme v případě tzv. **kumulovaných dvojných vazeb**, kdy z jednoho atomu vycházejí dvě dvojné vazby. Nejjednodušším uhlovodíkem s tímto uspořádáním vazeb je allen (propa-1,2-dien). Středový atom uhlíku má hybridizaci  $sp$ , protože musí poskytnout dva  $p$  orbitaly do dvou vazeb  $\pi$  a vytvořit dvě  $\sigma$  vazby, krajní atomy však vykazují hybridizaci  $sp^2$ , protože jsou poutány jednou vazbou  $\pi$  a třemi  $\sigma$  vazbami.

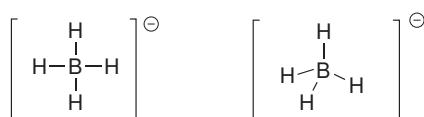


allen

Díky tomuto uspořádání není molekula lineární, ale roviny tvořené atomy  $\text{CH}_2$  skupin jsou na sebe vzájemně kolmé.

Prostorové uspořádání a hybridizaci ostatních prvků druhé periody, které mají elektronový oktet, můžeme jednoduše odvodit od výše uvedených koordinací atomu uhlíku. Protože se však jedná o prvky s odlišným počtem valenčních elektronů, setkáme se u nich s odlišnými vaznostmi a přítomností nevazebních elektronových páru. Úvahy, které nás dovedou k závěru o hybridizaci atomu a prostorovém uspořádání atomů v jeho okolí, jsou však analogické, je si jen potřeba uvědomit, že nevazebné elektronové páry mohou obsadit hybridní orbital nebo nehybridizovaný  $p$  orbital (viz následující podkapitola pojednávající o konjugaci).

Tetrahydridoboritanový anion  $\text{BH}_4^-$  je analogem methanu, z atomu boru vycházejí čtyři jednoduché vazby k atomům vodíku a bor nenese žáden volný elektronový pár. Hybridizaci atomu boru označíme jako  $sp^3$ . Podobně jako u methanu budou atomy vodíku tvořit vrcholy tetraedru, protože však má atom boru v této sloučenině 4 elektrony, což je o jeden více než v případě neutrálního atomu boru, nese atom boru a tím i celá molekula záporný náboj.



Dusík v molekule amoniaku a od něj odvozených aminů nese tři atomy poutané jednoduchou s vazbou a jeden volný elektronový pár. Atom dusíku má hybridizaci  $sp^3$ . Všechny elektronové páry směřují do vrcholů tetraedru, protože jsou však pro



tvar molekuly určující pouze atomy, říkáme, že molekula amoniaku má tvar *trojboké pyramidy* s atomem dusíku na vrcholu.

Příspěvek jednotlivých orbitalů do hybridních orbitalů nemusí být vždy ideálně celočíselný. Hybridní orbitaly obsazené volným elektronovým párem mívají větší podíl *s* charakteru, což znamená, že zbývající hybridní orbitaly mají větší podíl *p* charakteru. Naopak vazby uhlíku s elektronegativním atomem mohou mít větší podíl *p* orbitalů.

Hybridní orbital obsazený volným elektronovým párem má větší podíl *s* orbitalu, protože elektrony v tomto orbitalu jsou lépe poutány k atomu, naopak hybridní orbitaly podlející se na tvorbě vazeb sigma mají větší podíl *p* orbitalů, což má také dopad na vazebné úhly. Samotné orbitaly *p* svírají úhel  $90^\circ$ , proto jejich větší příspěvek vede ke zmenšení vazebného úhlu na přibližně  $107,3^\circ$ . Výpočtem bylo odhadnuto, že vazba N–H má v  $\text{NH}_3$  z 23 % *s* charakter a ze 77 % *p* charakter.

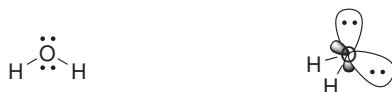


Volný elektronový pár atomu dusíku může dát vzniknout nové  $\sigma$  vazbě po kombinaci s prázdným orbitalem dalšího atomu, představme si například protonaci amoniaku. Uspořádání atomů kolem dusíku ve vzniklému ammonnímu kationtu bude tetraedrické. Pokud budou skupiny vázané k atomu dusíku v tomto kationtu různé, dojde k deformaci ideálního tvaru tetraedru.



Od molekuly vody můžeme náhradou jednoho nebo dvou atomů vodíku uhlovodíkovými zbytky odvordin alkoholy a ethery. Společným znakem těchto sloučenin je přítomnost atomu kyslíku poutaného dvěma jednoduchými vazbami k dalším atomům a nesoucího dva volné elektronové páry. Atom kyslíku má opět hybridizaci blížící se  $sp^3$ , do dvou vrcholů čtyřstěnu směřují dvě jednoduché vazby (vazby  $\sigma$ ), do zbývajících dvou vrcholů nevazebné elektronové páry. Molekuly těchto látek mají lomený tvar.

Podobně jako u amoniaku je opět podíl *p* orbitalu v  $\sigma$  vazbách vyšší než očekávaných 75 %, což vede ke zmenšení vazebného úhlu. V molekule vody tento úhel činí  $104,5^\circ$ . Výpočtem bylo určeno, že to odpovídá 20% příspěvku orbitalu  $2s$  a 80% příspěvku orbitalu  $2p$  do hybridního orbitalu kyslíku.



Molekula methaniminu je analogem ethenu, obsahuje dvojnou vazbou poutané atomy uhlíku a dusíku. Atomy mají podobné uspořádání substituentů, jen na rozdíl od atomu uhlíku je vazba C–H nahrazena nevazebným elektronovým párem atomu dusíku. Atom dusíku i atom uhlíku mají hybridizaci  $sp^2$  a molekula je planární.



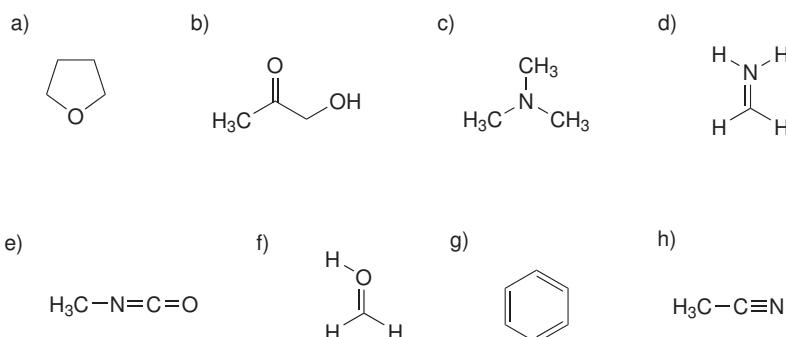


Analogické uspořádání nalezneme v molekule formaldehydu, jen na rozdíl od molekuly methaniminu nese atom kyslíku dva volné elektronové páry. Druhý volný elektronový pár proto zaujme místo vazby N–H. Molekula je opět planární díky  $sp^2$  hybridizaci atomu uhlíku.



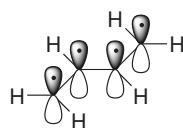
### Úkoly k samostatnému řešení č. 3

Za předpokladu, že všechny atomy kromě atomů vodíku mají elektronový oktet, doplňte elektronové páry, formální náboje atomů a pokuste se odhadnou, jaká je hybridizace jednotlivých atomů.



### Konjugace

Vazba  $\pi$  vzniká bočním překryvem dvou  $p$  orbitalů. Zkusme se však podívat, jaká situace nastane v molekule buta-1,3-dienu. Všechny atomy uhlíku v molekule jsou  $sp^2$  hybridizovány, molekula je planární a nehybridizované  $p$  orbitaly jsou kolmé na tuto rovinu. Klasický elektronový vzorec vede k domněnce, že v se molekule vyskytují dvě dvojné vazby oddělené jednoduchou vazbou, což ovšem neodpovídá skutečnosti. Obrázek ukazuje, že je rovněž možný boční překryv  $p$  orbitalů v prostoru mezi druhým a třetím atomem uhlíku a že tedy nemůžeme hovořit o dvou samostatných vazbách  $\pi$  oddělených jednoduchou vazbou, ale o novém vazebním  $\pi$  systému, protože i vazba mezi druhým a třetím atomem uhlíku má částečný dvojný charakter.



Dvojné vazby, které jsou odděleny jednoduchou vazbou a jejichž  $p$  orbitaly se překrývají, označujeme jako **konjugované**. Konjugace vede k vytvoření rozsáhlejších  $\pi$  orbitalů molekuly, ve kterých se mohou elektrony pohybovat, díky tomu jsou více „rozptýleny“ – **delokalizovány** –, což vede ke snížení jejich energie a celkově ke snížení vnitřní energie molekuly. Konjugace (delokalizace elektronů) tedy činí molekulu stabilnější.

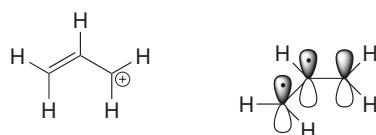
*Konjugace*



Konjugaci však nepozorujeme pouze u systémů dvojních vazeb. Může rovněž nastat mezi vazbou  $\pi$  a volným elektronovým párem atomu, který sousedí s dvojnou vazbou, případně prázdným  $p$  orbitalem. Aby byl překryv maximálně efektivní, je potřeba aby se tento elektronový pár nacházel v orbitalu  $p$  nebo hybridním orbitalu s velkým podílem  $p$  charakteru. Příkladem může být například molekula vinylalkoholu, ve které s dvojnou vazbou C=C sousedí atom kyslíku nesoucí dva volné elektronové páry. Jeden z těchto párů se zapojuje do konjugace s dvojnou vazbou, lze tedy očekávat, že hybridizace atomu uhlíku se bude blížit  $sp^2$ , aby se volný elektronový pár v nehybridizovaném  $p$  orbitalu mohl co nejlépe zapojit do konjugace<sup>2</sup>.



Příkladem systému, ve kterém je v konjugaci prázdný  $p$  orbital, může být allylový kation, v němž mají všechny atomy uhlíku hybridizaci  $sp^2$ .

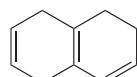


### Řešené úkoly k procvičení

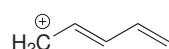
V následujících molekulách označte atomy, které svými  $p$  orbitaly přispívají ke vzniku konjugovaného  $\pi$  systému. Určete, kolik  $p$  orbitalů  $\pi$  systém tvoří a kolik elektronů je v něm delokalizováno.



a)



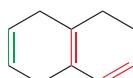
b)



### Řešení:

Aby se atom mohl zapojit do konjugace v rámci  $\pi$  systému, musí disponovat  $p$  orbitalem, tedy musí z něj vycházet násobná vazba nebo musí nést volný elektronový pár nebo musí mít ve valenční vrstvě méně elektronů než kolik vyžaduje oktetrové pravidlo – může tedy nést prázdný nebo částečně obsazený  $p$  orbital. Všechny atomy s těmito  $p$  orbitaly musejí sousedit a geometrie molekuly musí umožňovat boční překryv těchto orbitalů ( $p$  orbitaly na sebe nesmí být kolmé), což je v těchto případech splněno.

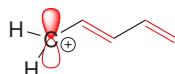
- a) V molekule máme izolovanou dvojnou vazbu (označena zeleně) a dvě konjugované dvojné vazby (označeny červeně). Systém je složen ze čtyř  $p$  orbitalů a je obsazen čtyřmi elektronami (dvakrát elektronový pár z každé  $\pi$  vazby).



<sup>2</sup>Pokud se zapojuje do konjugace, nejedná se přesně vzato se o volný (nevazebný) elektronový pár.



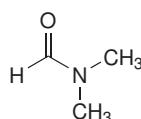
- b) V molekule jsou patrné dvě konjugované vazby, ale v sousedství se nachází atom uhlíku, ze kterého vycházejí pouze tři jednoduché vazby a má kladný náboj. Tento atom má elektronový sextet. V případě, že by byl  $sp^2$  hybridizován, zůstal by mu volný  $p$  orbital, který by se mohl překrýt s krajním  $p$  orbitalem konjugované dvojně vazby. Protože je konjugace stabilizující interakce, bude popsané uspořádání výhodné.



Tento  $\pi$  systém proto tvoří pět  $p$  orbitalů a je obsazen čtyřmi elektrony.

### Řešené úkoly k procvičení

**Identifikujte v molekule volné elektronové páry, které mohou být v konjugaci s násobnými vazbami. Pokuste se odhadnout hybridizaci těchto atomů.**



### Řešení:

Po doplnění elektronových párů odhadneme hybridizace atomů přítomných v molekule. Atomy uhlíku v  $\text{CH}_3$  skupinách jsou poutány čtyřmi jednoduchými vazbami, jedná se proto o hybridizaci  $sp^3$ . Z atomu uhlíku skupiny  $\text{C}=\text{O}$  vycházejí tři vazby  $\sigma$  a jedna vazba  $\pi$ , jedná se tedy o hybridizaci  $sp^2$ . Podobná situace nastává v případě kyslíku, jen dva hybridní  $sp^2$  orbitaly obsazují elektronové páry, které leží v rovině molekuly a jsou kolmé na  $p$  orbital zapojený do vazby  $\pi$ . Samy se tedy do konjugace zapojit nemohou.

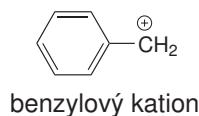
Obtížnější je rozhodování v případě atomu dusíku, který by podobně jako v amoniaku měl být hybridizován  $sp^3$ . Protože se však tento atom v volném elektronovém párem nachází v sousedství dvojné vazby, je možná jeho konjugace s  $\pi$  vazbou, což molekulu stabilizuje. K efektivnímu uskutečnění této konjugace je potřeba, aby volný elektronový pár byl v orbitalu s velkým podílem atomového  $p$  orbitalu, ideálně samotném  $p$  orbitalu. Proto bude hybridizace atomu dusíku blízká  $sp^2$ .



### Úkoly k samostatnému řešení č. 4

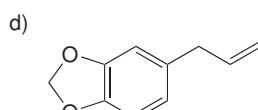
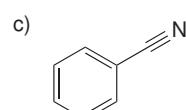
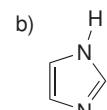
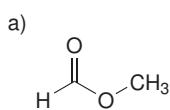
**Kolik  $p$  orbitalů tvoří konjugovaný  $\pi$  systém v benzylovém kationtu? Kolik elektronů je v rámci tohoto systému delokalizováno?**





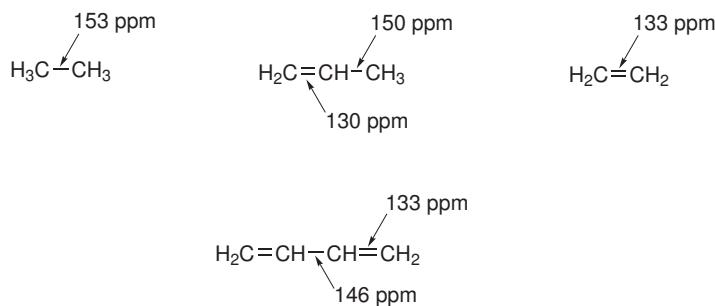
### Úkoly k samostatnému řešení č. 5

Identifikujte v molekule elektronové páry, které mohou být v konjugaci s násobnými vazbami. Pokuste se odhadnout hybridizaci těchto atomů.



### Rezonanční vzorce

V předchozí kapitole jsme na příkladu buta-1,3-dienu viděli, že klasický elektronový vzorec není schopen postihnout skutečné vazebné poměry v molekule s konjugovanými vazbami  $\pi$ . Stejný problém nastává s vlastnostmi, které díky konjugaci násobných vazeb molekula získává. V případě buta-1,3-dienu si to můžeme demonstrovat na vazebných délkách vazeb C–C. S rostoucí násobností vazby se vzdálenost mezi atomy zkracuje, typické délky jednoduchých a dvojních vazeb zachycuje obrázek spolu s délkami vazeb v molekule buta-1,3-dienu. Je patrné, že dvojné vazby C=C jsou v buta-1,3-dienu delší a naopak jednoduchá vazba C–C je kratší.



Existuje cesta, jak si tyto vlastnosti odvodit přímo ze vzorce? Způsob, jak pomocí elektronových vzorců popsat vlastnosti konjugovaných systémů nabízí koncept **rezonance**. Jeho základem je představa, že skutečné vlastnosti konjugovaného systému získáme teprve jako vážený průměr (**hybrid**) více **rezonančních vzorců** (také mezomerních), které odvodíme *posuny elektronů* v rámci konjugovaného  $\pi$  systému.

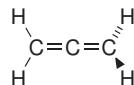
Rezonanční vzorce

### Pravidla pro psaní rezonančních vzorců:

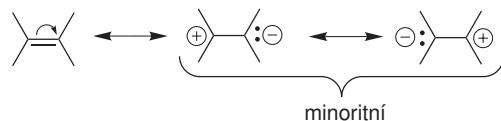
- Rezonanční struktury se oddělují jednoduchou oboustrannou šipkou  $\leftrightarrow$ .
- Posuny se týkají jen elektronů v konjugovaných  $\pi$  vazbách a  $p$  orbitalech. Nedochází k přerušení  $\sigma$  vazeb.



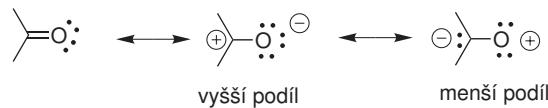
- Musí docházet k překryvu  $\pi$  a  $p$  orbitalů, které zapojujeme do rezonance (musejí tvořit konjugovaný systém). Např. v allenu  $\pi$  vazby jsou na sebe kolmé a nejsou v konjugaci:



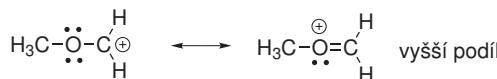
- Hybrid je stabilnější než všechny rezonanční struktury, ze kterých se skládá.
- Vznik oddělených nábojů snižuje výhodnost struktury, tím se snižuje její příspěvek k výslednému hybridu.



- Pravděpodobnější jsou struktury, ve kterých je záporný náboj lokalizován na elektronegativnějším atomu a kladný náboj na elektropozitivnějším atomu.

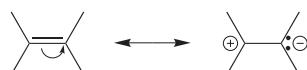


- Rezonanční struktura, ve které mají všechny atomy elektronový oktet, jsou většinou pravděpodobnější než struktury s elektronovým sextetem.

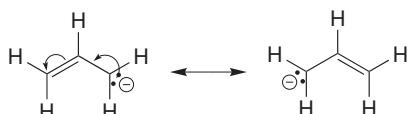


- Delokalizace elektronu ve větším  $\pi$  orbitalu znamená snížení energie a zvýšení stability, počet možných rezonančních struktur je přímo úměrný velikosti  $\pi$  systému. Proto čím více rezonančních struktur napišeme, tím by měla být částice stabilnější.

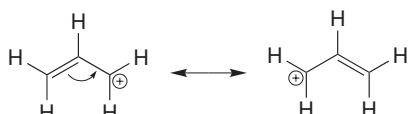
Podívejme se, jakými posuny elektronových párů si rezonanční vzorce můžeme odvodit. V případě vazby  $\pi$  máme dvě možnosti, elektronový pár této vazby můžeme posunout na jeden nebo druhý atom. Tento atom v rezonančním vzorci ponese celý elektronový pár a záporný náboj, druhý atom ponese kladný náboj. Zahnutá šipka zde označuje pohyb elektronového páru.



Konjugace také může nastat mezi vazbou  $\pi$  a elektronovým párem v  $p$  orbitalu. Obrázek ukazuje rezonanční vzorce allylového aniontu. V tomto případě posuneme volný elektronový pár tak, aby se z něj stala  $\pi$  vazba, a elektronový pár  $\pi$  vazby celý posuneme na krajní atom tak, aby se z něj stal volný elektronový pár. Musí dojít k tomuto současnému posunu, jinak bychom na prostředním atomu uhlíku překročili elektronový oktet.

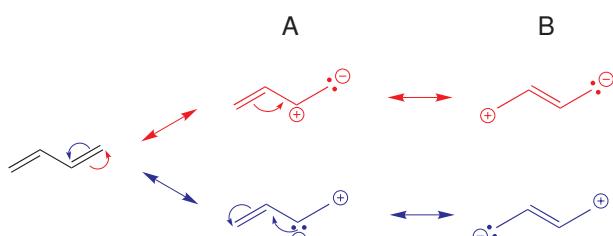


V konjugaci může být rovněž prázdný  $p$  orbital. Ukažme si to na odvození rezonančních vzorců allylového kationtu. V tomto případě jen přesuneme elektronový pár  $\pi$  vazby směrem k druhému krajnímu atomu, přičemž kladný náboj se objeví u atomu, který o elektrony Obereme.

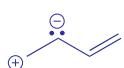


Při žádném z popsaných posunů nesmí zaniknout nebo vzniknout vazba  $\sigma$ .

S využitím těchto posunů můžeme generovat všechny rezonanční vzorce buta-1,3-dienu. Všimněte si, že ve sloupci B jsou pouze dva vzorce, protože ze spodní dvojice A bychom odvodili identické vzorce.

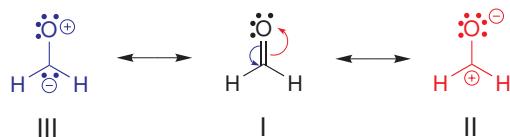


analogicky pro druhou vazbu:



Základní pravidlo interpretace rezonančních vzorců praví, že vzorce, v nichž dochází k oddělení náboje, přispívají k výslednému hybridu menší měrou než vzorce, u nichž se tak neděje. V případě buta-1,3-dienu tedy výsledný obrázek bude nejvíce podobný klasickému vzorci, jak jsme si jej nakreslili na začátku. Budou však do něj přispívat i zbývající struktury s oddělenými náboji. Jak bude celkový obrázek vypadat, když je přidáme? Zkusme přes sebe překrýt všechny struktury ve sloupci A – vidíme, že v průměru budou mít vazby mezi prvním a druhým a také třetím a čtvrtým atomem uhlíku menší násobnost než 2, zároveň se však kladné a záporné náboje vzájemně anulují. Vazba mezi druhým a třetím atomem má vždy v těchto vzorcích charakter jednoduché vazby. Když přes sebe překryjeme struktury ve sloupci B, opět dojde k vzájemnému vyrušení nábojů, vazby mezi dvojicemi uhlíků číslo 1 a 2 a 3 a 4 jsou jednoduché, dvojná vazba se však objevila mezi druhým a třetím uhlíkem. Celkově tedy vidíme, že dochází k poklesu násobnosti dvojných vazeb a naopak charakter dvojně vazby se objevuje mezi druhým a třetím atomem uhlíku, což odpovídá zjištěním u reálné molekuly buta-1,3-dienu.

Zkusme pomocí rezonančních vzorců prozkoumat rozložení elektronové hustoty vazby  $\pi$  v molekule formaldehydu ( $\text{CH}_2=\text{O}$ ). Pro formaldehyd můžeme napsat tři rezonanční struktury.



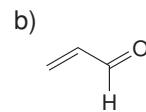
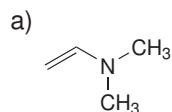
S největší vahou bude k výslednému průměru přispívat struktura I, v níž nedochází k separaci nábojů. Ze zbývajících struktur bude mít větší váhu struktura II, ve které je záporný náboj na elektronegativnějším kyslíku a elektropozitivnější atom uhlíku hostí kladný náboj. Výsledek tedy odpovídá očekávání, tedy že vazba mezi uhlíkem a kyslíkem má do značné míry dvojný charakter, elektronový pár vazby  $\pi$  je posunut ke kyslíku, který je díky tomu částečně záporně nabité, a atom uhlíku nese částečný kladný náboj.



**Poznámka** – při odvozování rezonančních vzorců není často potřeba jejich úplný výčet, stačí struktury, o kterých víme, že budou přispívat významnou měrou. V případě buta-1,3-dienu jsme se proto nezabývali strukturami s dvojnásobnou separací náboje, v případě formaldehydu bychom nemuseli provádět posun elektronového páru vazby  $\pi$  k atomu uhlíku (k vyvození závěru stačí kombinace struktur I a II)

### Úkoly k samostatnému řešení č. 6

S využitím rezonančních vzorců se pokuste odvodit rozložení elektronové hustoty v konjugovaném systému v následujících molekulách.



### Polarita a polarizovatelnost vazeb

Kovalentní vazba je charakterizována sdílením elektronového páru nebo páru dvěma atomy. Rozložení pravděpodobnosti výskytu těchto sdílených elektronů mezi těmito atomy může být rovnoměrné, což znamená, že každému z vazebních partnerů připadá stejný podíl ze sdílené elektronové hustoty. Takovou vazbu označujeme jako **vazbu nepolární**. Často se však setkáváme s tím, že si jeden z atomů spojených kovalentní vazbou přisvojuje větší část sdílené elektronové hustoty a proto dochází k deformacím pravděpodobnosti výskytu elektronů mezi atomy. Protože elektrony jsou nositeli záporného elementárního náboje, vede nerovnoměrné rozložení elektronové hustoty ke vzniku parciálního (částečného) kladného a záporného elektrického náboje a tím i ke vzniku **elektrického dipolu**. Vazba, v níž má jeden z atomů tendencí si přitahovat vazebné elektronové páry, se nazývá **vazbu polární**. Za extrémní příklad polární vazby lze považovat **vazbu iontovou**, ve které jeden z atomů získal plnou kontrolu na vazebným elektronovým párem/páry.

Způsob, jak kvantitativně vyjádřit tendenci atomu přitahovat si k sobě vazebné elektrony, nabízí **elektronegativita**. Z rozdílu elektronegativit vázaných atomů pak

*Polarita vazby*

*Nepolární vazba*

*Elektrický dipol*

*Polární vazba*

*Iontová vazba*

*Elektronegativita*

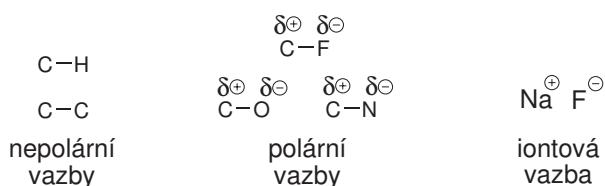


lze dobře odhadnout, kterým směrem bude elektronová hustota různých vazeb polarizována.

Existuje více definic elektronegativity, nejčastěji užívaná je škála elektronegativit vycházející z definice Linuse Paulinga. Následující tabulka shrnuje Paulingovy elektronegativity prvků, které se nejčastěji podílejí na stavbě organických látek.

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
					Br 2,8	
					I 2,5	

Z praktického hlediska o nepolární vazbě hovoříme, pokud je rozdíl elektronegativit prvků menší než 0,4. O převažujícím iontovém charakteru vazby hovoříme, když je rozdíl elektronegativit prvků větší než 1,7. Polární kovalentní vazbu najdeme obvykle mezi těmito mezemi. Proto za nepolární vazby můžeme považovat vazby C–C nebo C–H. Připomeňme si, že přítomnost parciálního elektrického náboje vyjadřujeme symbolem  $\delta$ :



Při uvažování o polaritě vazby bychom si měli uvědomit, že elektronegativita je důležitým, nikoliv však jediným, faktorem, který se podílí na polarizaci vazeb. Důležité jsou například také vazebné poměry atomů a jejich hybridizace. Pokud atom přispívá do vazby orbitalem s větším podílem  $s$  orbitalu, chová se efektivně elektronegativněji, než kdyby na vazbě měly větší podíl  $p$  orbitaly stejněho atomu. Elektronegativita by nám tudíž měla sloužit hlavně k odhadu, jak se v dané skupině vyvíjí chopnost přitahovat elektrony.

Jak bylo zmíněno, polarita vazby je spojena s existencí dipólového momentu. Dipólový moment je definován jako součin velikosti (parciálního) náboje  $q$  (velikost kladného i záporného náboje v dipólu je stejně velká) a vzdálenosti těžiště nábojů  $r$ .

$$\mu = r \cdot q \quad [\text{C cm}]$$

Dipólový moment je vektorová veličina a obvykle je při znázorňování orientován od kladné části k záporné části dipólu.



*Praktičtější je vyjadřovat velikost dipólového momentu jednotkou debey (1 D =  $10^{-18}$  C cm)*



Pokud je v molekule více polárních vazeb, bude výsledný dipólový moment molekuly vznikat jako vektorový součet jednotlivých dipólových momentů vazeb. K odhadu jejich orientace proto potřebujeme rovněž znát prostorové uspořádání atomů v molekule.

Pokud molekula nemá dipólový moment, hovoříme o molekule (a látce) **nepolární**. *Nepolární molekula* Pokud má molekula dipólový moment, jedná se o molekulu polární. Můžeme se setkat s molekulami, které obsahují polární vazby, přesto nejsou polární. V tomto případě dochází při skládání jednotlivých dipólových momentů k jejich vzájemnému vyrušení. Jako příklad si uvedeme oxid uhličitý nebo tetrachlormethan.



### Řešené úkoly k procvičení

V následujících molekulách označte polární vazby a určete, zda se jedná o polární molekuly a jaká je orientace dipólu molekuly.



### Řešení:

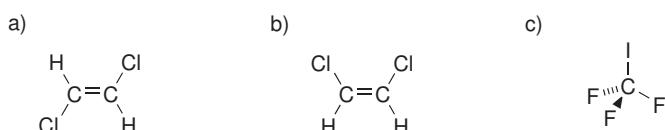
V molekule acetonitrilu je polární vazbou trojná vazba mezi uhlíkem a dusíkem, parciálně kladně nabity je atom uhlíku, záporně pak atom dusíku. Atom uhlíku i atom dusíku CN skupiny mají *sp* hybridizaci, proto oba atomy uhlíku i atom dusíku leží v jedné přímce, která je osou molekuly. Dipólový moment molekuly koinciduje s touto osou a má naznačenou polaritu.

V dichlormethanu nalézáme dvě polární vazby C–Cl. Atom uhlíku má hybridizaci *sp*<sup>3</sup>, atomy vázané na atom uhlíku leží ve vrcholech (deformovaného) tetraedru, což znamená, že vazebný úhel Cl–C–Cl je blízký 109°. Součet těchto dvou vektorů dipólových momentů poskytuje vektor dipólového momentu molekuly. Tento vektor tvoří osu úhlu Cl–C–Cl.



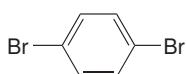
### Úkoly k samostatnému řešení č. 7

V následujících molekulách označte polární vazby a určete, zda se jedná o polární molekuly a jaká je případně orientace dipólu molekuly.

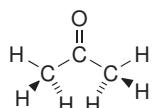




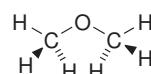
d)



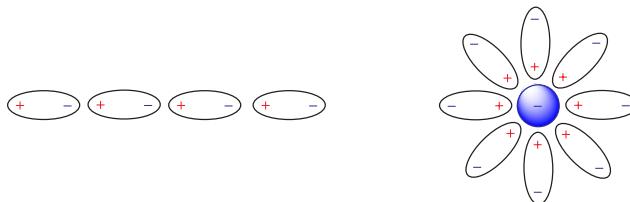
e)



f)

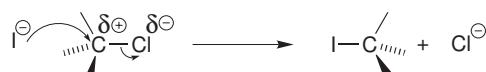


Polarita vazeb a molekul má významnou souvislost s fyzikálně-chemickými vlastnostmi látek a jejich chemickou reaktivitou. Pokud má molekula dipólový moment, může při vhodné orientaci dipólů docházet k elektrostatickému přitahování molekul mezi sebou, s jinými polárními molekulami nebo s ionty. Podmínkou je, aby jedna část dipolu byla orientována směrem k náboji opačného znaménka.



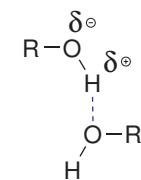
Vznik těchto nevazebných mezimolekulárních přitažlivých sil se například projeví zvýšením bodu tání nebo bodu varu čisté látky. Dále tyto síly přispívají k lepší rozpustnosti polárních nebo iontových látek v polárních rozpouštědlech. Důležitým příkladem přitažlivých sil mezi dipoly je **vodíková vazba**.

Polarita vazeb a přítomnost míst s elektronovým deficitem nebo přebytkem elektronové hustoty má rovněž velmi úzkou vazbu na reaktivitu organických látek. U naprosté většiny reakcí pozorujeme, že atomy s elektronovým deficitem mají tendenci reagovat (být napadány) atomy nebo molekulami s přebytkem elektronové hustoty a nesoucími částečný nebo celý záporný náboj. Tvrzení platí i pro opačnou konfiguraci nábojů.

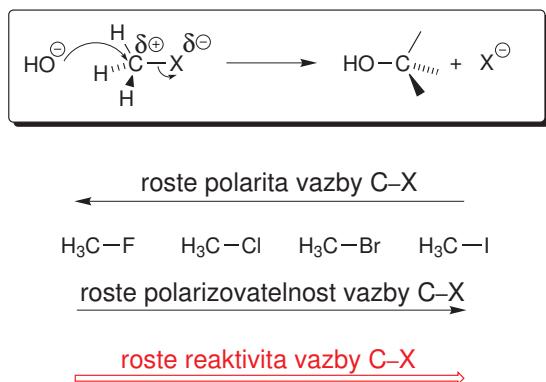


Z hlediska reaktivity však není klíčová pouze polarita vazeb a velikost formálních elektrických nábojů na atomech, ale velmi důležitá důležitá je rovněž **polarizovatelnost** těchto vazeb. Polarizovatelnost můžeme definovat jako snadnost, s níž dochází k vychýlení elektronové hustoty z rovnovážné pozice. Přičinou vychýlení může být přiblížení jiné nabité molekuly, nebo může jít o náhodnou fluktuaci. Platí, že polarizovatelnost elektronové hustoty roste s velikostí atomu (jeho protonovým číslem). Čím je atom větší, tím jsou valenční elektrony vzdálenější od kladně nabitého jádra atomu a jádro je také stísněno větším počtem elektronů ve spodních slupkách. Obojí přispívá k tomu, že jsou elektrony poutány k atomu volněji. Vliv polarizovatelnosti vazby na reaktivitu si můžeme ukázat na snadnosti substituce halogenidového aniontu hydroxidovým aniontem v molekulách halogenmethanů. V řadě nejvyšší polaritu vykazuje vazba C-F, díky tomu je také u této vazby nejsilnější elektrostatické přitahovaní parciálně kladně nabitého atomu uhlíku a hydroxidového aniontu. Naopak polarita vazby C-I je nejmenší, ale vazba vykazuje nejvyšší polarizovatelnost. Ukazuje se, že nejsnadněji reaguje jodmethan a nejobtížněji fluormethan.

*Vodíková vazba*



*Polarizovatelnost*



Připomeňme si, že polarizovatelnost elektronové hustoty nesouvisí s polaritou vazby. Polarizovatelnost elektronů v atomu nebo molekule je podmínkou pro vznik slabých disperzních sil podmíněných přitahováním dipolu s indikovaným dipólem nebo indukovaného dipolu s indukovaným dipólem.

### Otázka pro zvídavé chemiky č. 1

Molekula oxidu uhelnatého má nenulový dipólový moment. Překvapivá je orientace tohoto dipólového momentu. S využitím pravidel pro psaní rezonančních struktur tuto orientaci vysvětlete.



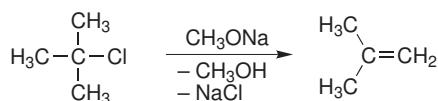
### Zápis organických reakcí

Chemické reakce zapisujeme ve formě rovnic. V organické chemii se obvykle nesetkáme s podobou plně vyčíslených chemických rovnic. Reakce jsou popisovány tzv. **reakčními schématy**, ve kterých obvykle na levé straně rovnice figuruje výchozí organická látka a na pravé straně vystupují hlavní organické produkty reakce. Reakční schéma není vyčíslenou rovinou. Organická látka, která podléhá transformaci, bývá označována jako **substrát** reakce. Další látky, pomocí kterých je přeměna uskutečňována, jsou nazývány **činidla**. Častou jsou činidly anorganické látky nebo organické látky, které jsou menší než substrát. V některých případech je samozřejmě tato klasifikace nepoužitelná.

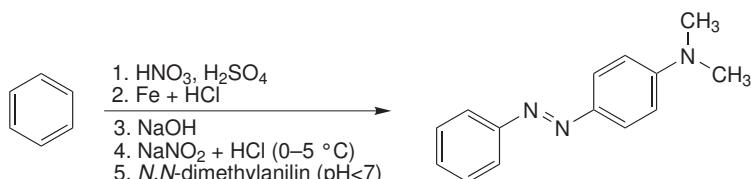
*Reakční schéma*

Činidla, katalyzátory, reakční podmínky a další důležité informace k reakci jsou uváděny nad a pod reakční šipkou. Pokud dochází během reakce k odštěpování menších molekul, uvádíme je se znaménkem minus pod reakční šipkou.

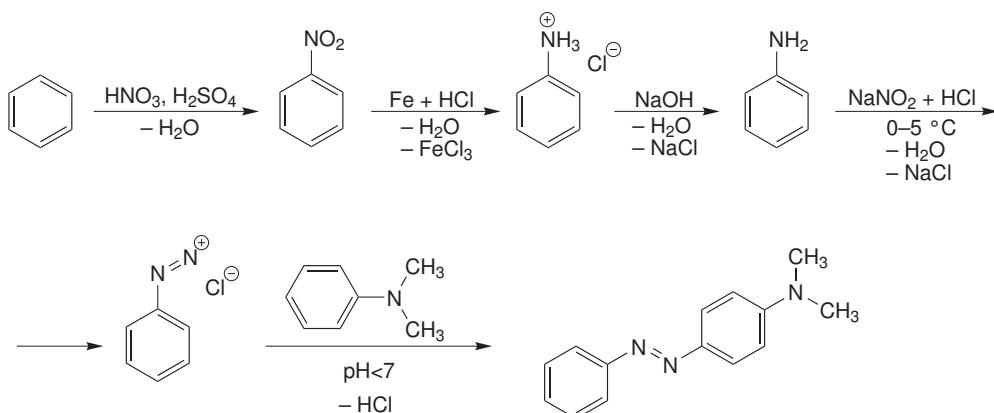
*Substrát  
Činidlo*



Zkráceným zápisem lze rovněž vyjádřit transformaci, která probíhá ve více krocích, tedy když je výchozí látka postupně přeměnována několika po sobě jdoucími reakcemi. V tomto případě jsou činidla a reakční podmínky uváděny s řadovou číslovkou nad a pod reakční šipkou.



Uvedený zkrácený zápis popisuje následující sekvenci 5 reakcí.



## Klasifikace reakcí

Chemická reakce, tedy přeměna výchozí látky na produkt nebo produkty, je obvykle doprovázena zánikem nebo vznikem vazeb mezi atomy<sup>3</sup>. Při štěpení kovalentních vazeb mohou nastat dva příklady, bud' si vazbou poutané atomy rozdělí vazebné elektrony rovnoměrně, nebo jeden z atomů si přitáhne všechny elektrony k sobě. Jev si můžeme demonstrovat na jednoduché vazbě. K vyznačení pohybu elektronů při zániku vazby použijeme zahnuté šipky.

- ↖ označuje pohyb elektronového páru
- ↑ označuje pohyb jednoho elektronu

Rovnoměrné rozdělení kovalentní vazby se nazývá **homolytické štěpení (homolýza)** vazby a vede ke vzniku dvou částic s jedním nepárovým elektronem. Částici s nespárovaným elektronem (tedy elektronem, který není v orbitalu spřažen s jiným elektronem opačného spinu) nazýváme **radikál**.

*Homolýza vazby*



Nesymetrické štěpení kovalentní vazby se nazývá **heterolytické štěpení (heterolýza)** vazby a vede ke vzniku dvou iontů (platí v případě, kdy atomy nebyly před rozpadem vazby nabité).

*Heterolýza vazby*



Chemické reakce můžeme z hlediska počtu molekul, které vstupují do reakce a z reakce vystupují rozdělit do čtyř skupin.

<sup>3</sup>Známe chemické reakce, které nejsou doprovázeny vazebnými změnami.



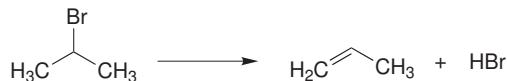
Pokud dochází ke spojení dvou a více molekul do jedné, hovoříme o **adici**. Produkt adice je označován jako tzv. **adukt**. Nejobvyklejším příkladem adiční reakce je adice molekuly činidla na násobnou vazbu, ale známe adiční reakce, ve které k zániku násobných vazeb nedochází.

Adice



Opakem adice je **eliminace**, tedy reakce, kdy dochází k rozpadu molekuly na dva nebo více produktů. Obvykle má jeden z produktů nízkou molekulovou hmotnost, může se jednat například o molekulu vody, halogenvodíku apod.

Eliminace



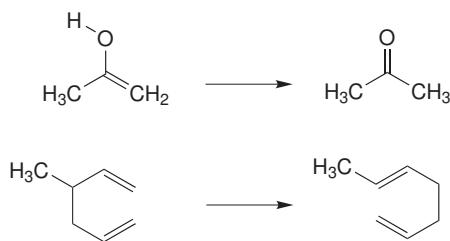
Při **substituční reakci** je počet molekul na jedné a druhé straně reakční rovnice stejný, jen dochází k výměně atomu nebo skupiny atomů v jedné molekule za jiný atom nebo skupinu atomů. Příkladem může být náhrada chloridového aniontu v molekule benzylchloridu za jodidový anion.

Substituce (záměna)



Čtvrtou skupinu reakcí představují tzv. **přesmyky**. V tomto případě dochází pouze k přeskupení vazeb v rámci molekuly, čili produkt reakce je konstitučním izomerem výchozí látky.

Přesmyk



K označení typu chemické reakce se někdy také používá termín **kondenzace**, který označuje reakci, při které se spojují molekuly do větší molekuly za současného odštěpení další malé molekuly, například  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  atd. Z hlediska uvedeného trídění je potřeba kondenzaci považovat za speciální případ substituce.

Kondenzace

## Reakční mechanismus a jeho zápis

Chemická reakce je děj, který obvykle probíhá ve více krocích, což znamená, že přeměna výchozí látky na konečný produkt zahrnuje více následných reakcí a probíhá postupnou přeměnou za reakčních podmínek nestabilních látek – **reakčních meziproduktů (intermediátů)**. Podrobný popis souslednosti všech meziproduktů reakce včetně způsobu jejich vzájemné přeměny se nazývá **mechanismus reakce**.

Meziprodukt reakce

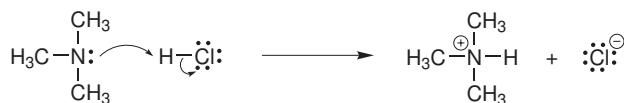
Mechanismus reakce



Navržení reakčního mechanismu je výsledkem experimentálního zkoumání průběhu dané reakce nejrůznějšími chemickými a fyzikálně-chemickými metodami a na základě analogie s dalšími podobnými reakcemi. Žádná charakteristika navrženého reakčního mechanismu proto nesmí být v rozporu s experimentálním pozorováním.

Porozumění organické chemii je se neobejde bez znalosti reakčních mechanismů. Charakteristikou pro organickou chemii je velká pestrost struktur organických látek a reakcí, kterým tyto látky mohou podléhat. Zkoumání mechanismů reakcí však ukazuje, že na úrovni jednotlivých kroků reakčních mechanismů již taková pestrost nepanuje. Většina mechanismů zahrnuje relativně malý počet typů elementárních reakcí, které se navíc řídí obecně platnými pravidly. Počet různých reakcí je tak dán především možností tyto elementární reakční kroky různě kombinovat pro různé typy organických látek.

Při popisu průběhu reakce na úrovni jednotlivých kroků reakčního mechanismu můžeme obvykle velmi dobře identifikovat způsob, jakým došlo k vazebným změnám. Při reakcích probíhajících **radikálovým mechanismem**, tedy takovým, který zahrnuje radikály, je to homolýza vazby nebo naopak kombinace dvou radikálů za vzniku kovalentní vazby. V reakcích probíhajících **polárním mechanismem**, který zahrnuje polární molekuly a ionty, naopak obvykle dochází k heterolýze kovalentních vazeb nebo kovalentní vazby vznikají tak, že částečně nebo úplně záporně nabité atom dodává elektronový pár do vazby s atomem, který je částečně nebo úplně kladně nabité. Všechny tyto změny můžeme spojit s pohybem jednotlivých elektronů (radikálové reakce) nebo elektronových páru (polární mechanismus). Tyto pohyby se pak v mechanismu reakce popisují výše zmíněnými zahnutými šipkami. Pozor, tyto šipky vždy popisují pohyb elektronů, nikoliv atomů.



*Radikálový mechanismus*

*Polární mechanismus*

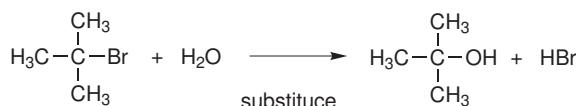
Při popisu reakce probíhající polárním mechanismem označujeme molekulu nebo atom, který je částečně nebo úplně záporně nabité a vyhledává atomy kladně nabité, jako **nukleofil**. V průběhu reakce nukleofil přispívá do tvorby kovalentní vazby s kladně nabitém atomem elektronovým párem (nevazebným elektronovým párem nebo elektronovým párem vazby  $\pi$  nebo  $\sigma$ ). Obecně je ve schématech nukleofil označován jako Nu. Jako **elektrofil** označujeme molekulu nebo atom, který nese částečný nebo úplný kladný náboj nebo která nemá elektronový oktet, a která během reakce vyhledává atomy, které jsou nukleofily. Elektrofil je obecně označován jako E. Reakce probíhající polárním mechanismem proto můžeme vidět také jako reakce mezi nukleofily a elektrofily. Následující tabulka uvádí příklady nukleofilních a elektrofílních činidel.

Činidlo	Nenabité	Nabité
elektrofil	$\text{AlCl}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}^+$ (jako $\text{H}_3\text{O}^+$ ), $\text{Cl}^+$ , $\text{NO}_2^+$ , $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
nukleofil	$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$	$\text{OH}^-, \text{NH}_2^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$

*Nukleofil*

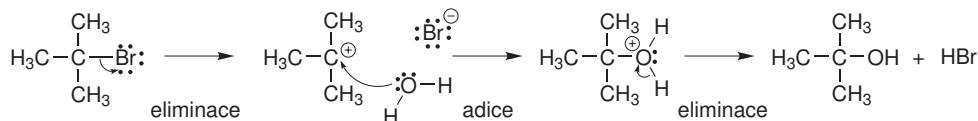
*Elektrofil*

Uvedenou klasifikaci můžeme použít pro chemické reakce, tedy pro popsání souhrnné přeměny výchozí látky na produkt, ale můžeme ji použít rovněž pro klasifikaci jednotlivých kroků v reakčním mechanismu. Například reakce *terc*-butylbromidu s vodou za vzniku *terc*-butylalkoholu a HBr je celkově substituční reakcí – dochází k nahraď bromu za OH skupinu.





Reakční mechanismus však v zahrnuje sekvenci tří následných reakčních kroků – eliminace, adice a eliminace.



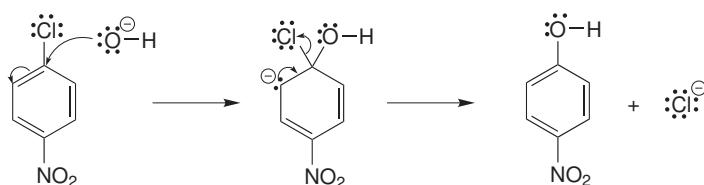
Dále ve zmínované reakci *terc*-butylbromidu s vodou je nukleofilem molekula vody a elektrofilem molekula *terc*-butylbromidu.



Z hlediska povahy činidla použitého při reakci můžeme reakce dělit na **elektrofilní** a **nukleofilní**. V uvedeném příkladu je činidlem molekula vody, nukleofil, jedná se proto o nukleofilní reakci, přesněji řečeno nukleofilní substituci.

### Úkoly k samostatnému řešení č. 8

Zařaďte následující reakci do jednoho ze čtyř základních druhů reakcí. Stejně klasifikujte jednotlivé kroky v mechanismu této reakce.



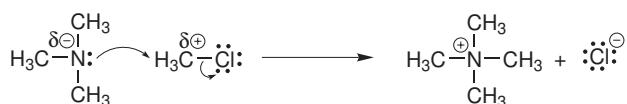
### Řešené úkoly k procvičení

Pokuste se určit, která z výchozích látek v reakci vystupuje jako elektrofil a která jako nukleofil. Dále se pokuste popsat vazebné změny během reakce pomocí zahnutých šipek označujících pohyb elektronů. Pokud budeme za činidlo považovat trimethylamin ( $(CH_3)_3N$ ), jedná se o reakci elektrofilní nebo nukleofilní?



### Řešení:

V molekule trimethylaminu je díky rozdílu elektronegativit parciálně záporně nabity atom dusíku a parciálně kladně nabity atom uhlíku. Navíc nese atom dusíku volný elektronový pár. V molekule chlormethanu je parciálně kladně nabity atom uhlíku a parciálně záporně nabity atom chloru. Během reakce dochází k vytvoření nové kovalentní vazby mezi atomem uhlíku  $CH_3Cl$  a atomem dusíku trimethylaminu. Atom dusíku je proto nukleofilem (napadá atom uhlíku s elektronovým zředěním) a ke vzniku vazby přispívá nevazebným elektronovým párem. Atom chloru odstupuje s elektronovým párem vazby C-Cl jako chloridový anion.



Jedná se o nukleofilní reakci (substituci).

### Úkoly k samostatnému řešení č. 9

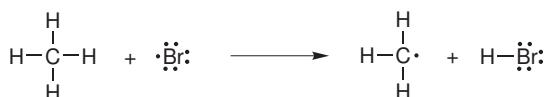
Doplňte zahnuté šipky označující pohyb elektronů tak, aby vystihly vazebné změny v následujících reakcích:



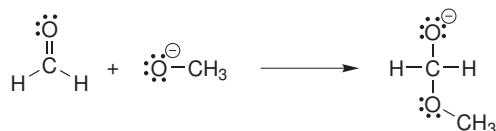
a)



b)



c)



### Oxidace a redukce v organické chemii

Při oxidaci dochází ke zvýšení oxidačního čísla atomu, při redukci naopak dochází k jeho snížení. **Oxidační číslo** atomu ve sloučenině je náboj, který by tento atom nesl v případě, že bychom provedli štěpení všech kovalentních vazeb z tohoto atomu vycházejících s ohledem na polaritu vazby. V případě různých atomů bychom provedli heterolytické štěpení, které musí respektovat elektronegativity atomů, což znamená, že elektronový pár připadne elektronegativnějšímu z atomů poutaných danou vazbou. V případě, že jsou poutány stejné atomy, dělí se vazebné elektrony symetricky.

*Oxidační číslo*

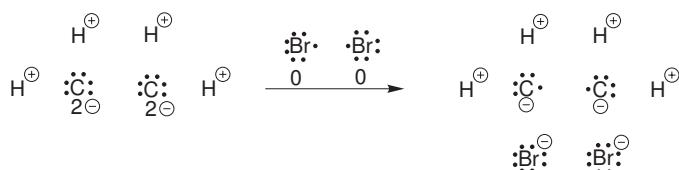
### Řešené úkoly k procvičení

Určete oxidační čísla atomu uhlíku v ethenu a 1,2-dibromethanu – produktu adice bromu na ethen. Jedná se o oxidaci organické látky nebo její redukci? Kolik elektronů je zahrnuto v této redoxní změně?



### Řešení:

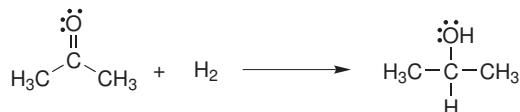
Elektronové páry vazby C–H přidělíme elektronegativnějším atomům uhlíku, elektronové páry vazeb C–C rozdělíme symetricky mezi oba atomy uhlíku, elektronové páry vazeb C–Br přiřkneme elektronegativnějšímu bromu. Vazbu Br–Br rozdělíme symetricky.



Takto zjistíme, že atom uhlíku má ve výchozí látce oxidační číslo  $-2$ , v produkту pak  $-1$ . Jedná se proto o jednoelektronovou oxidaci atomu uhlíku. Celkově jde o dvouelektronovou oxidaci ethenu. Molekula bromu je naopak redukována dvěma elektryny.

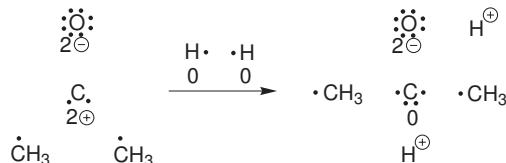
### Řešené úkoly k procvičení

Určete, zda je následující reakce oxidací nebo redukcí molekuly acetonu. Kolik elektronů se při ději vyměňuje?



#### Řešení:

Protože k vazebným změnám dochází pouze u atomů skupiny  $\text{C}=\text{O}$ , můžeme omezit analýzu pouze na tyto dva atomy a dále nezkoumat :



Vidíme, že oxidační číslo atomu uhlíku se snížilo o dvě a oxidační číslo kyslíku se nezměnilo, jedná se tudíž o celkově dvouelektronovou redukci acetonu.

### Úkoly k samostatnému řešení č. 10

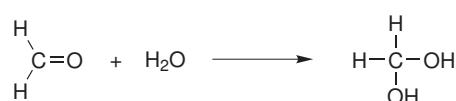
Určete, zda jsou následující reakce oxidací nebo redukcí organické molekuly. Určete, kolik elektronů se při ději vyměňuje.



a)



b)



c)





## Shrnutí

Chemické látky a jejich molekuly jsou reprezentovány vzorcei. **Sumární (molekulový) vzorec** vyjadřuje prvkové složení molekuly a počet atomů jednotlivých prvků. **Konstituční (strukturní) vzorec** popisuje **konstituci molekuly**, tedy způsob, jakým jsou atomy tvorící molekulu mezi sebou pospojovány. Konstituční vzorce jsou zjednodušovány, setkáme se s racionálními vzorcei nebo zápisem uhlíkového řetězce lomenou čarou. **Klínkový vzorec** umožňuje reprezentovat prostorové uspořádání molekuly. Rozšířením konstitučního vzorce je **elektronový strukturní vzorec**, který popisuje uspořádání valenčních elektronů (vazebních i nevazebních) v molekule.

**Izomery** jsou rozdílné látky, které ale mají stejný sumární vzorec. **Konstituční izomery** se liší konstitucí, **stereoizomery (prostorové izomery)** mají shodnou konstituci, ale liší se prostorovým uspořádáním atomů v molekule.

Prvky druhé periody dosahují stabilního uspořádání, když mají ve valenční vrstvě osm elektronů (**oktetové pravidlo**). Prvky vykazují typické vaznosti, tedy počet kovalentních vazeb, kterými jsou poutány. Atom uhlíku je ve stabilních organických sloučeninách typicky čtyřvazný, atom dusíku trojvazný, atom kyslíku dvojvazný a halogeny spolu s vodíkem jsou jednovazné. Nalezneme molekuly s odchylkami od typické vaznosti prvku, které jsou často meziprodukty reakcí, ale mohou být i stabilními sloučeninami.

Kovalentní vazba vzniká překryvem atomových orbitalů ve valenční vrstvě a obsazením vzniklých vazebních orbitalů elektronovými páry. Podle rozložení elektronové hustoty rozlišujeme  $\sigma$  **vazbu**, u níž je elektronová hustota koncentrována mezi atomy a je rozložena rovnoměrně kolem spojnice jader, a  $\pi$  **vazbu**, kdy se elektronová hustota koncentruje do dvou oblaků nad a pod spojnicí jader. V organických sloučeninách existují jednoduché, dvojné a trojná vazby. Jednoduchá vazba je totožná se  $\sigma$  vazbou, násobně pak s kombinací  $\sigma$  a jedné nebo dvou  $\pi$  vazeb. Atom uhlíku, z něhož vycházejí tři jednoduché vazby je **sp<sup>3</sup> hybridizován** a čtyři hybridní orbitaly směřují do vrcholů čtyřstěnu (tetraedru). Atom uhlíku poutaný dvěma jednoduchými vazbami a jednou dvojnou vazbou je **sp<sup>2</sup> hybridizován**, kdy tři hybridní orbitaly směřují do vrcholů rovnostranného trojúhelníku a nehybridizovaný orbital  $p$  je na něj kolmý. Atom uhlíku, z něhož vychází trojná a jednoduchá vazba nebo dvě dvojné vazby, je **sp hybridizován**, dva hybridní orbitaly leží opačně orientovány na jedné přímce a 2 nehybridizované orbitaly  $p$  jsou na přímku kolmé. Prostorové uspořádání prvků druhé periody, které mají elektronový oktet, můžeme odvodit od uvedených hybridizací atomu uhlíku (s výjimkou volného elektronového páru v konjugaci). Dvojné vazby, které jsou odděleny jednoduchou vazbou a jejichž  $p$  orbitaly se překrývají, označujeme jako **konjugované**. Konjugace může rovněž nastat mezi vazbou  $\pi$  a volným elektronovým párem atomu, který sousedí s dvojnou vazbou. Konjugace vede ke stabilizaci molekuly. Elektronové vzorce nejsou schopny popsat všechny vlastnosti konjugovaných  $\pi$  systému. To umožňuje kombinace **rezonančních (mezomerních) vzorců**, které odvodíme posuny elektronů v rámci  $\pi$  systému.

Pokud je rozdíl elektronegativit kovalentně vázaných prvků menší než 0,4, jedná se o **nepolární vazbu**. **Polární vazba** se vyznačuje rozdílem elektronegativit 0,4 až 1,7. Pokud je rozdíl elektronegativit větší než 1,7, převládá **iontový charakter vazby**. Polarita vazby je důležitým faktorem reaktivity a fyzikálně-chemických vlastností molekuly. Polární vazba je spojena s existencí **dipólového momentu vazby**. **Dipólový moment molekuly** vzniká vektorovým součtem dipólových momentů vazeb. Polární molekula má nenulový dipólový moment. Pro reaktivitu polárních



vazeb je důležitá její **polarizovatelnost** – snadnost, s níž dochází k vychýlení elektronové hustoty z rovnovážné pozice.

Zánik kovalentní vazby se může dít rovnoměrným rozdelením vazebných elektronů mezi poutané atomy (**homolýza vazby**) nebo nerovnoměrným (**heterolýza vazby**). Homolýza vede ke vzniku **radikálů**. Podle počtu výchozích látek a produktů můžeme reakce klasifikovat jako **adice**, **eliminace**, **substituce** a **přesmyky**. Zvláštním příkladem substituce je **kondenzace**.

Organické reakce jsou zapisovány tzv. **reakčními schématy**. Látka, která podléhá transformaci, je označována jako **substrát**. Pomocné látky jsou nazývány **činidla**. K vyznačení pohybu elektronů při zániku vazby použijeme zahnuté šipky.

Podrobný popis všech meziproduktů reakce včetně způsobu jejich vzájemné přeměny se nazývá **mechanismus reakce**, který je stanovován experimentálně. Molekula nebo atom, který je částečně nebo úplně záporně nabité a vyhledává atomy kladně nabité, je **nukleofilem** (Nu). **Elektrofil** (E) je molekula nebo atom s částečným nebo úplným kladným nábojem nebo bez elektronového oktetu, která během reakce vyhledává nukleofilní atomy.

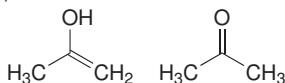
Při oxidaci dochází ke zvýšení oxidačního čísla atomu, při redukci dochází k jeho snížení. **Oxidační číslo atomu** je náboj, který by tento atom nesl v případě, že bychom provedli štěpení všech kovalentních vazeb z tohoto atomu vycházejících s ohledem na polaritu vazby.



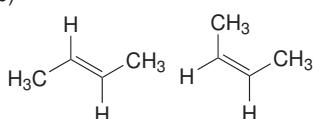
## UČIT SE, UČIT SE, UČIT SE...

- Pokuste se definovat konstituci.
- Mezi následujícími dvojicemi molekul najděte konstituční izomery a prostorové izomery (stereoizomery).

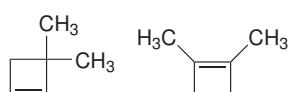
a)



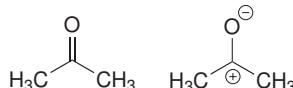
b)



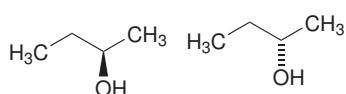
c)



d)



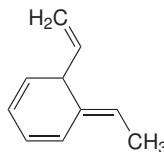
e)



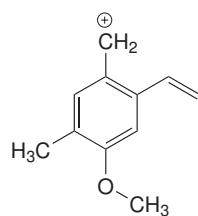
f)



- Označte dvojné vazby, které jsou v konjugaci.

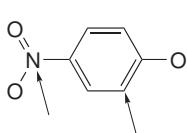


- Kolik  $p$  orbitalů tvoří konjugovaný  $\pi$  systém v následující molekule? Kolik elektronů je v rámci tohoto systému delokalizováno?

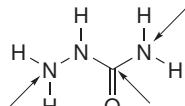


- Za předpokladu, že všechny atomy kromě vodíku mají elektronový oktet, doplňte volné elektronové páry a formální náboje atomů. Určete, které volné elektronové páry jsou v konjugaci s násobnými vazbami. Pokuste se odhadnout hybridizaci označených atomů.

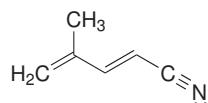
a)



b)



- Napište nejdůležitější rezonační vzorce následující molekuly. Které atomy budou díky nerovnoměrnému rozložení elektronové hustoty v konjugovaném systému  $\pi$  vazeb částečný kladný a záporný náboj?

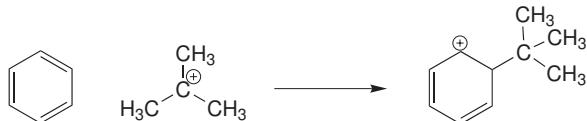


7. Má molekula  $\text{S}=\text{C}=\text{O}$  dipólový moment? Pokud ano, jaká je jeho orientace?
8. Doplňte zahnuté šipky označující pohyb elektronů tak, aby vystihly vazebné změny v následujících reakcích:

a)



b)



9. Klasifikujte následující reakce jako adici, eliminaci, substituci nebo přesmyk.

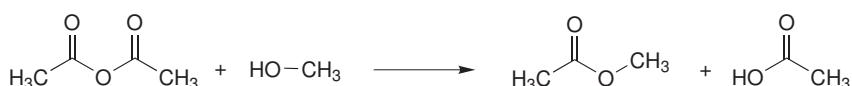
a)



b)



c)



10. Určete, zda během následujících reakcí dochází k oxidaci nebo redukci organické látky. K výměně kolika elektronů dochází?

a)



b)

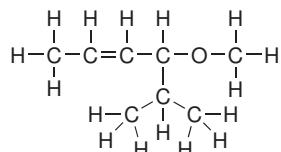




### Řešení úkolů k samostatnému řešení:

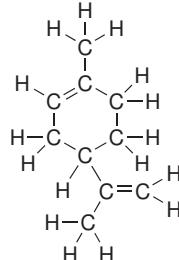
1. Řešení:

a)



$C_8H_{16}O$

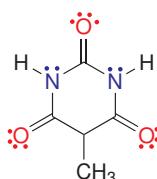
b)



$C_{10}H_{16}$

2. Řešení:

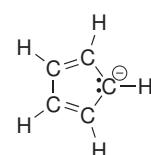
a)



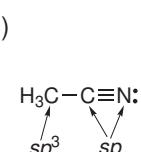
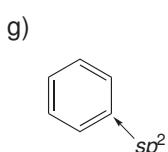
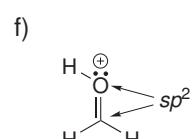
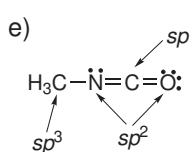
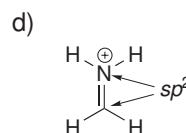
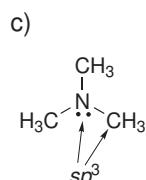
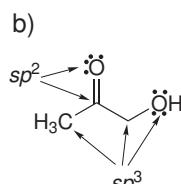
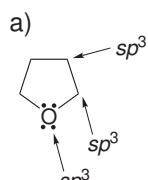
b)



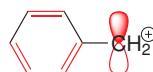
c)



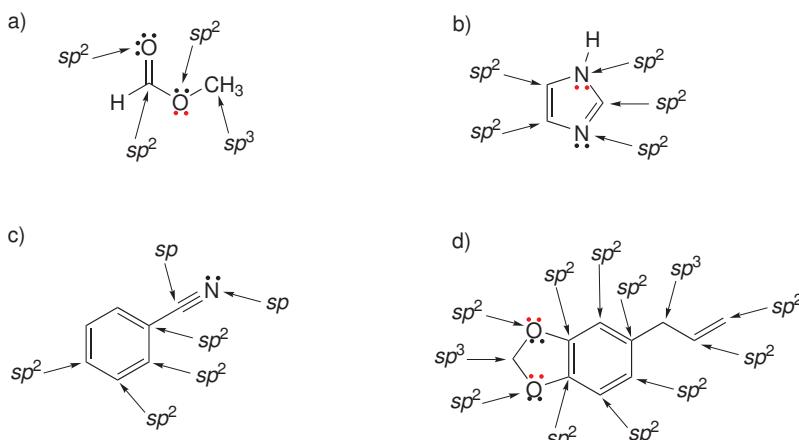
3. Řešení:



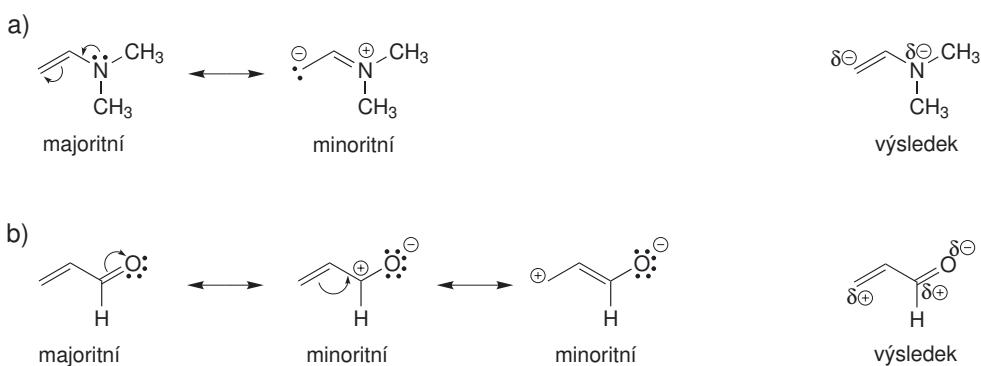
4. Konjugovaný  $\pi$  systém tvoří 7 p orbitalů. Je v něm delokalizováno 6 elektronu (3  $\times$  2 elektrony).



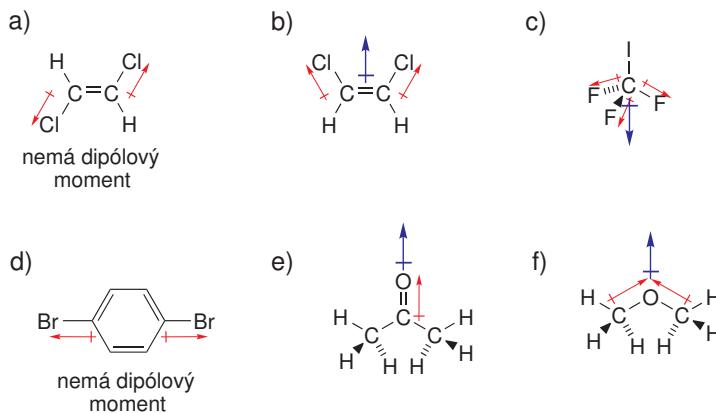
5. Řešení:



6. Řešení:



7. Řešení:

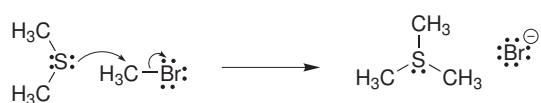


8. Při reakci došlo v výměně atomu chloru ve výchozí látce za OH skupinu, jedná se tudíž o substituci. V prvním kroku reakce dochází ke spojení molekuly výchozí látky do jedné molekuly (aniontu), jedná se proto o adici. V druhém kroku tento adukt ztrácí chloridový anion, jedná se tudíž o eliminaci.

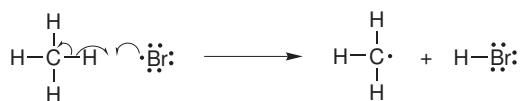
9. Řešení:



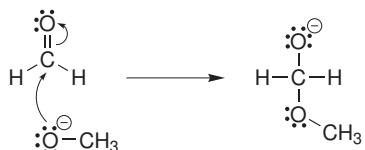
a)



b)



c)



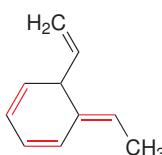
10. Řešení:

- (a) Redukce, 6 elektronů.
- (b) Není redoxním dějem, 0 elektronů.
- (c) Oxidace, 2 elektrony.

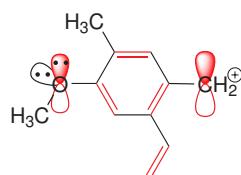


### Řešení opakovacích úkolů:

- Konstituce vyjadřuje, jak jsou atomy, které tvoří molekulu, vzájemně pospojovány kovalentními vazbami, tedy jaké dvojice atomů jsou vzájemně spojeny a o jaký typ vazby se jedná.
- Konstitučními izomery jsou dvojice a), c) f). Molekuly ve dvojcích b) a e) mají stejnou konstituci, ale liší se prostorovým uspořádáním, jsou to stereoizomery. Dvojice d) zahrnuje rezonační vzorce jedné molekuly.
- Řešení:



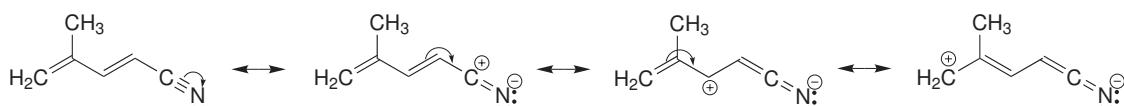
- Deset  $p$  orbitalů. Delokalizováno je 10 elektronů (4  $\pi$  vazby a jeden volný elektronový pár).



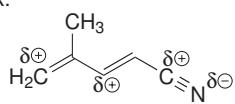
- Řešení:



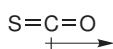
- Řešení:



Výsledek:



- Atom uhlíku v molekule S=C=O má hybridizaci  $sp$  a molekula je proto lineární. Atom kyslíku a síry se liší elektronegativitou, vazba mezi uhlíkem a sírou je nepolární.





8. Řešení:

a)



b)



9. Reakce a) je eliminace, b) přesmyk a v případě reakce c) se jedná o substituci.

10. Během reakce a) dochází k dvouelektronové redukci organické látky. Reakce b) není ani redukcí ani oxidací celé sloučeniny.

**Řešení úkolů pro zvídavé chemiky:**

- Atom uhlíku v molekule oxidu uhelnatého má elektronový sextet a nese jeden prázdný  $2p$  orbital, který se může překrýt s  $2p$  orbitalem kyslíku, který je obsazen elektronovým párem. Můžeme proto napsat další rezonační vzorec. K výslednému hybridu bude větší měrou přispívat vzorec II, protože v něm mají oba atomy elektronový oktet. Tato polarizace převáží opačnou polarizaci vazby  $\sigma$ .

