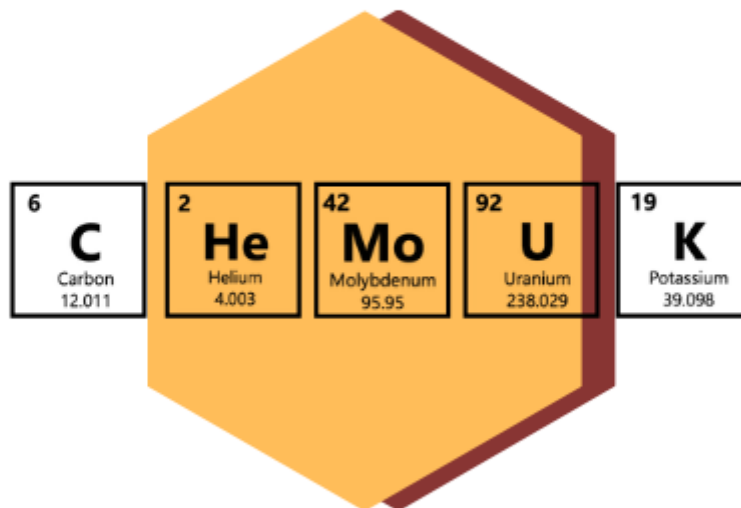


Korešpondenčný seminár z chémie
pre stredné školy



2018/2019

1. Kolo

Autori:

Mgr. Jasna Hradski, PhD.

RNDr. Erik Rakovský, PhD.

doc. Mgr. Peter Polčic, PhD.

Samuel Andrejčák

Recenzenti:

doc. RNDr. Marián Masár, PhD.

RNDr. Jana Chrappová, PhD.

doc. RNDr. Jozef Tatiersky, PhD.

doc. RNDr. Martin Putala, PhD.

Mgr. Henrieta Stankovičová, PhD.



Prečo sú potraviny farebné?

Farbivá sú ľuďmi využívané už od praveku, napr. na kreslenie jaskynných malieb. Farbivá zohrávajú v potravinárstve významnú úlohu v zmysle „čo oku lahodí, to chuť lepšie“. V minulosti sa používali prírodné zdroje farbív, ale s nástupom priemyselnej produkcie potravín sa začali masívne používať tzv.

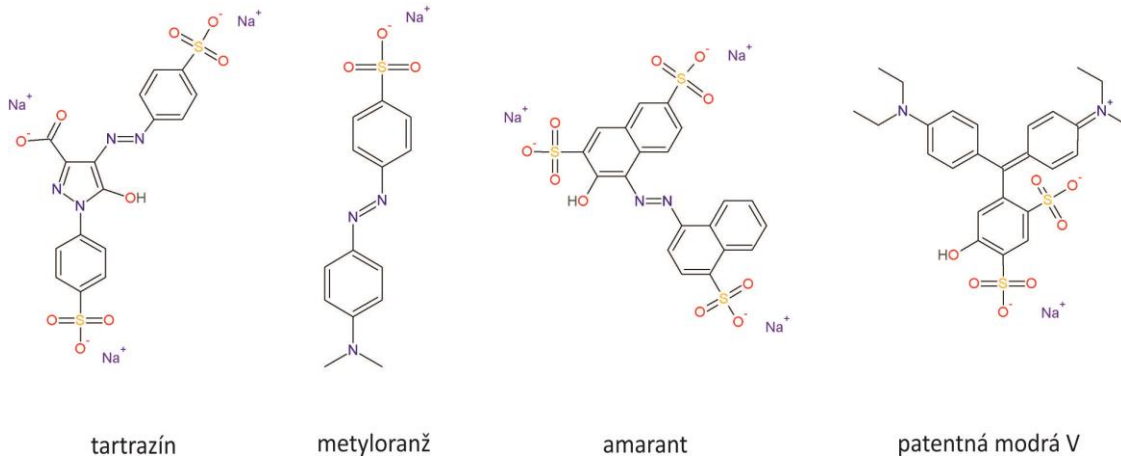


Zdroj: <https://www.elbotiquin.mx/sites/default/files/2017/11/06/azucar.jpg>

syntetické farbivá. Ich výhodou oproti prírodným farbivám je najmä nižšia cena, jednoduchší spôsob ich výroby, a zároveň prakticky neobmedzená paleta farieb. Na druhej strane, ich neobmedzené používanie môže mať rôzne zdravotné riziká. Syntetické farbivá sa v súčasnosti používajú okrem potravinárskeho aj vo farmaceutickom a kozmetickom priemysle. Z hľadiska ochrany ľudského zdravia a potenciálnych zdravotných rizík je potrebné sledovať ich množstvo najmä vo výrobkoch, ktoré sú v priamom kontakte s ľudským telom. Európsky úrad pre bezpečnosť potravín (European Food Safety Authority; EFSA) študuje vplyv týchto farbív v potravinách na ľudské zdravie.

1. Na obr. 1 sú znázornené štruktúry 4 farbív (tartrazín, metyloranž, amarant a patentná modrá V). Do akej skupiny zlúčenín zaraďujeme uvedené farbivá s výnimkou patentnej modrej V?

Aká je ich farba?



Obrázok 1 Chemické štruktúry štyroch zvolených farbív

2. Potravinárske aditíva, ktorých použitie je povolené Európskou úniou majú jedinečný „E“ kód. Zistite, či vyššie uvedené farbivá sú vhodné na použitie v potravinárskom priemysle a uveďte ich „E“ kódy. Pri ďalšom riešení úloh pracujte iba s potravinárskymi farbivami.
3. Pred vývojom syntetických farbív sa na farbenie potravín používali látky získavané z prírodných zdrojov.

Vymenujte aspoň jeden prírodný zdroj farbiva, ktorým sa dajú nahradiť uvedené potravinárske syntetické farbivá.

4. Ktoré zo študovaných farbív by ste očakávali v jahodovom džeme?
5. Dostupné sú zásobné roztoky študovaných farbív. Koncentrácia zásobných roztokov jednotlivých farbív je 100 mg.l^{-1} .

Aký objem odpipetujete zo zásobného roztoku, aby koncentrácia farbiva vo vzorke bola 10 mg.l^{-1} ? Objem pripravenej vzorky má byť 5 ml.

6. Jednou z vhodných analytických techník na identifikáciu a stanovenie koncentrácie potravinárskych farbív je molekulová spektroskopia. Molekulová absorpčná spektroskopia sa zaoberá meraním absorpčných spektier molekúl látok, ktoré absorbujú elektromagnetické žiarenie.

Zmerali sme elektrónové absorpčné spektrá jednotlivých potravinárskych farbív pripravené o koncentracii 10 mg.l^{-1} v rozsahu vlnových dĺžok 400-800 nm. Na zistenie koncentrácie látky v roztoku, t. j. na kvantitatívnu analýzu sa používa tzv. λ_{max} hodnota, t. j. hodnota vlnovej dĺžky, pri ktorej daná látka poskytuje maximálnu hodnotu absorpcie. λ_{max} hodnota pre jednotlivé farbivá je: tartrazín – 430 nm, metyloranž – 507 nm, amarant – 524 nm a patentná modrá – 638 nm.

Pre absorpciu platí Lambertov-Beerov zákon, ktorý vyjadruje závislosť absorpcie elektromagnetického žiarenia od vlastností materiálu, cez ktorý žiarenie prechádza:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

kde ε je mólový absorpčný koeficient charakteristický pre danú látku pri danej vlnovej dĺžke [$\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$], l je hrúbka absorbujúcej vrstvy [cm], resp. hrúbka kvety a c je koncentrácia absorbujúcej látky [mol.l^{-1}].

Čo je to vlnová dĺžka? Ako sa nazýva oblasť elektromagnetického spektra s rozsahom vlnových dĺžok 390-700 nm?

7. Farba roztoku pozorovaná ľudským okom je doplnková (komplementárna) ku farbe látky, ktorá je absorbovaná zo slnečného svetla. Aká farba je absorbovaná jednotlivými študovanými syntetickými farbivami?
8. Zmerali sme hodnoty absorpcie jednotlivých farbív pri 4 vlnových dĺžkach zodpovedajúcich ich λ_{max} hodnotám. Údaje sú uvedené v tabuľke 1.

Z daných údajov vypočítajte mólový absorpčný koeficient, ak viete, že hrúbka kvety je 1 cm. Hmotnostnú koncentráciu je potrebné prepočítať na mólovú koncentráciu. Počítajte s nasledovnými mólovými hmotnosťami: $M_{\text{tartrazín}} = 534,36 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{metyloranž}} = 327,33 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{amarant}} = 604,47 \text{ g.mol}^{-1}$ a $M_{\text{patentná modrá}} = 582,66 \text{ g.mol}^{-1}$. Výsledky zhrňte do tabuľky 2.

Tabuľka 1 Namerané hodnoty absorbcie pre 10 mg.l⁻¹ jednotlivých farbív pri λ_{max} jednotlivých farbív

λ _{max} [nm]	430	507	524	638
	Absorbancia			
Tartrazín	0,441	0,015	0	0
Metyloranž	0,093	0,396	0,334	0
Amarant	0,089	0,329	0,349	0
Patentná modrá	0,059	0,032	0,059	1,702

Tabuľka 2 Vypočítané hodnoty mólového absorpčného koeficientu pre jednotlivé farbivá pri λ_{max} jednotlivých farbív

λ _{max} [nm]	430	507	524	638
	Mólový absorpčný koeficient [l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]			
Tartrazín				
Metyloranž				
Amarant				
Patentná modrá				

9. Absorbancia je aditívna veličina, t. j. pri analýze roztoku obsahujúceho viacero látok o rôznych koncentráciách je výsledná absorbancia pri danej vlnovej dĺžke daná súčtom hodnôt absorbcí všetkých zložiek (látok) v roztoku.

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

$$A = \varepsilon_{\lambda_1} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{\lambda_2} \cdot l \cdot c_2 + \varepsilon_{\lambda_3} \cdot l \cdot c_3 + \varepsilon_{\lambda_4} \cdot l \cdot c_4$$

Zmerané boli hodnoty absorbcí 4 vzoriek, ktoré obsahujú rôzne kombinácie študovaných potravinárskych farbív. Na základe nameraných hodnôt absorbcie pre neznáme vzorky uvedených v tabuľke 3 a vypočítaných hodnôt mólového absorpčného koeficientu uvedených v tabuľke 2 vypočítajte hmotnostnú koncentráciu jednotlivých potravinárskych farbív v neznámych vzorkách. Výsledky zhrňte do tabuľky 4.

Tabuľka 3 Namerané hodnoty absorbcie neznámych vzorkách pri λ_{\max} jednotlivých farbív

λ_{\max} [nm]	430	507	524	638
	Absorbancia			
Vzorka 1	0,280	0,204	0,211	0
Vzorka 2	0,075	0,247	0,267	0,273
Vzorka 3	0,295	0,014	0,007	0,216
Vzorka 4	0,418	0,301	0,319	0,378

Tabuľka 4 Vypočítané koncentrácie jednotlivých farbív v neznámych vzorkách

	Tartrazín	Metyloranž	Amarant	Patentná modrá
	Vypočítaná koncentrácia [$mg.l^{-1}$]			
Vzorka 1				
Vzorka 2				
Vzorka 3				
Vzorka 4				

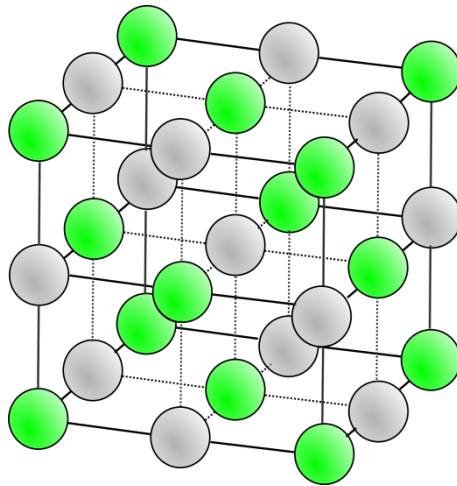
10. Akú farbu roztokov vzoriek 1 až 4 očakávate vzhľadom na zistené zloženie vzoriek?

Problém 2

Stabilita iónových kryštálových štruktúr – Kitajgorodského princíp

Krátko po objave vlnového charakteru RTG žiarenia Maxom (vtedy ešte nie von) Lauem, Walterom Friedrichom a Paulom Knippingom (21. 4. 1912) difrakciou na kryštáli $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a tým aj dôkazu, že vlnová dĺžka RTG žiarenia je podobného poriadku, ako rozmery atómov či vzdialenosti medzi nimi, za čo boli odmenení Nobelovou cenou za fyziku (1914) využili William Henry a William Lawrence Braggovci (otec a syn) tieto zistenia na experimentálne určenie prvej kryštálovej štruktúry – NaCl (1914), za čo hneď v r. 1915 nasledovala ďalšia Nobelova cena za fyziku.

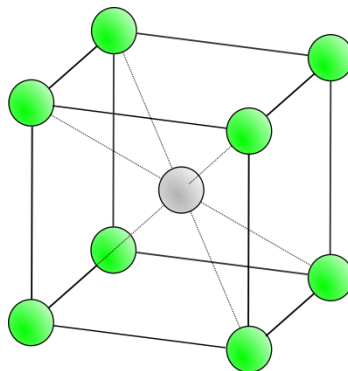
Hoci od dôb A. Avogadra (1811) sa predpokladalo, že chemické látky sa skladajú z molekúl, na veľké prekvapenie sa zistilo, že v kryštáli NaCl neexistujú individuálne molekuly chloridu sodného, ale že každý zo sodných katiónov je obklopený 6 chloridovými aniónmi nachádzajúcimi sa v rovnakej vzdialenosti (a teda má koordinačné číslo 6) a podobne má koordinačné číslo 6 aj chloridový anión (obr. 1). To viedlo k vytvoreniu teórie elektrostatickej *iónovej väzby* Walterom Kosselom v r. 1916.



Obr. 1. Kryštálová štruktúra NaCl

V štruktúre NaCl sa chloridové anióny nachádzajú vo vrcholoch základnej bunky a v stredoch stien, sodné katióny sa nachádzajú v strede základnej bunky, ako aj v stredoch jej hrán.

Podobne ako NaCl, aj KCl a RbCl majú rovnakú kryštálovú štruktúru (sú *izoštruktúrne*, ako NaCl). Ukázalo sa však, že CsCl má odlišnú štruktúru, v ktorej majú katióny, tak aj anióny koordinačné číslo 8 (obr. 2). Anióny Cl^- sa nachádzajú vo vrcholoch základnej bunky, v jej centre sa nachádza cézny katión.



Obr. 2. Kryštálová štruktúra CsCl

Otázkou stability kryštálových štruktúr sa zaoberal Aleksandr Isaakovič Kitajgorodskij. Príťažlivé sily medzi iónmi sú najmä elektrostatické, pričom pre elektrostatickú silu medzi dvomi bodovými nábojmi platí vzťah:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

(kde F je elektrostatická príťažlivá sila, ϵ_0 permitivita vákua, q_1 a q_2 elektrické náboje a r vzdialenosť medzi bodovými nábojmi). Kitajgor si uvedomil, že interakcia medzi časticami v kryštáli bude tým silnejšia, čím budú stavebné častice kryštálu zapíňať väčšiu časť objemu základnej bunky a v dôsledku toho budú k sebe „v priemere“ bližšie (zmenšuje sa r vo vyššie uvedenom vzťahu a rastie F). Na základe toho sformuloval *princíp maximálneho zaplnenia priestoru*, ktorý dnes nazývame jeho menom:

Zo všetkých možných štruktúrnych usporiadaní bude najstabilnejšie to, ktoré sa bude vyznačovať najvyšším zaplnením priestoru.

Zaplnenie priestoru je charakterizované mierou zaplnenia objemu základnej bunky, stavebnými časticami častice (iónmi, molekulami, atómami):

$$\text{KPI} = \frac{V'}{V}$$

kde V' je objem základnej bunky a V vlastný objem stavebných častíc látky (atómov, molekúl, iónov). (*KPI = Kitaigorodski's Packing Index*)

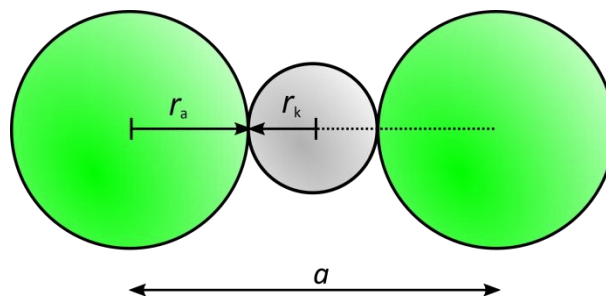
Kosselova teória iónovej väzby považuje ióny za častice guľového tvaru s efektívnym polomerom závislým okrem prvku a jeho náboja ešte od koordinačného čísla (*iónový polomer*). Medzijadrová vzdialenosť susedných iónov s opačným nábojom (a teda viazaných iónovou väzbou) sa rovná súčtu ich iónových polomerov (ide teda o predstavu dotýkajúcich sa guľí s rôznym polomerom). Preto v prípade binárnych (skladajúcich sa z dvoch rôznych prvkov) iónových zlúčenín stačia na výpočet stredoškolské znalosti analytickej geometrie.

Vypočítajme najprv koeficient zaplnenia priestoru (KPI) pre NaCl. Nato, aby sme vypočítali veľkosť hrany základnej bunky a , musíme poznať iónové polomery r_k a r_a pre koordinačné číslo 6:

$$r(\text{Na}^+) = 102 \text{ pm}$$

$$r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$$

Keďže, ako sme už uviedli, katióny a anióny sú vo vzájomnom dotyku (pozor, to neznamená, že by sa dotýkali dva susedné anióny alebo dva susedné katióny!), hrana základnej bunky NaCl z obr. 1 vyzera v skutočnosti takto:



Obr. 3 Odvodenie dĺžky hrany základnej bunky v kryštálovej štruktúre NaCl.

Pre hodnotu platí:

$$a = 2(r_k + r_a) = 2(102 + 181) = 566 \text{ pm}$$

Teraz už vieme vypočítať objem základnej bunky NaCl, keďže objem kocky

$$V = a^3 = 566^3 = 181\,321\,496 \text{ pm}^3.$$

Aby sme vypočítali, aký objem zaberajú jednotlivé ióny, musíme spočítať, koľko katiónov a koľko aniónov základná bunka obsahuje. Ako vidíme na Obr. 1, v rohoch základnej bunky NaCl sa nachádza 8 aniónov Cl^- . Z objemu každého z nich však patrí dovnútra základnej bunky len $1/8$. Ďalších 6 chloridových aniónov sa nachádza v strede stien základnej bunky, a teda z každého z nich patrí dovnútra základnej bunky $1/2$. Celkový počet aniónov vnútri základnej bunky teda bude

$$n_a = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4$$

Zo stechiometrie alebo z princípu elektroneutrality (náboje sa musia kompenzovať), vieme ľahko napísať, že $n_k = n_a$. Poďme si však z cvičných dôvodov spočítať aj katióny. Jeden sa nachádza v strede základnej bunky a ďalších 12 sa nachádza v strede hrán. Z objemu katiónu, ktorý sa nachádza v strede hrany základnej bunky, patrí dovnútra základnej bunky $1/4$ jeho objemu. Dostávame teda

$$n_k = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 1 + 3 = 4$$

Pre objem, ktorý zaberajú ióny vnútri základnej bunky potom platí:

$$V' = n_k V_k + n_a V_a$$

kde V_k a V_a sú objemy katiónu a aniónu, ktoré vypočítame pomocou vzťahu pre objem gule

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Dostávame

$$V_k = \frac{4}{3} \pi \times 102^3 = 4\,445\,177,676 \text{ pm}^3 \text{ a } V_a = \frac{4}{3} \pi \times 181^3 = 24\,838\,441,02 \text{ pm}^3$$

a teda

$$V' = 4 \times 4\,445\,177,676 + 4 \times 24\,838\,441,02 = 117\,134\,474,8 \text{ pm}^3.$$

Napokon

$$\text{KPI} = \frac{V'}{V} = \frac{117134474,8}{181321496} = 0,646 = 64,6 \%$$

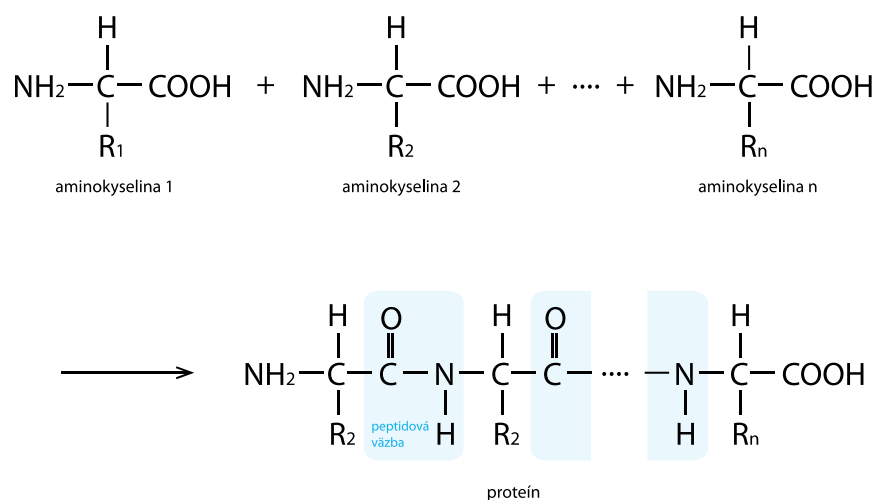
Úloha 1.

Vypočítajte, hodnotu *KPI* pre CsCl, ak by mal rovnakú kryštalovú štruktúru (ak by kryštalizoval v rovnakom štruktúrnom type) ako NaCl, ak pre koordinačné číslo 6 je $r(\text{Cs}^+) = 167 \text{ pm}$.

Problém 3

Aminokyseliny - stavebné bloky peptidov

Bielkoviny (proteíny) sú veľké molekuly, ktoré sú zodpovedné za mnoho funkcií v živých bunkách. Niektoré bielkoviny slúžia ako enzýmy – katalyzujú priebeh chemických reakcií, iné sú stavebnými zložkami rôznych bunkových štruktúr. Všetky sú tvorené reťazcami zloženými z 20 typov aminokyselín. Aminokyseliny sú organické molekuly, obsahujúce na jeden uhlík viazanú aminoskupinu (NH₂), karboxylovú skupinu (COOH), vodík a postranný reťazec typický pre každú jednotlivú aminokyselinu (vo všeobecných vzorcoch sa obvykle označuje R). Karboxylové skupiny jednotlivých aminokyselín môžu reagovať s aminoskupinami iných aminokyselín za vzniku peptidov - aminokyselín spojených peptidovou väzbou. Dlhé peptidy, obvykle obsahujúce viac ako 100 aminokyselín, nazývame proteíny (bielkoviny).



Pretože každá z 20 proteínogénnych (bielkovinotvorných) aminokyselín má aj aminoskupinu aj karboxylovú skupinu, ľubovoľná z nich sa môže v proteíne viazať s ľubovoľnou inou (ale aj rovnakou). V dôsledku tohto existuje obrovské množstvo možných kombinácií. Malým zlomkom z týchto možností sú proteíny, ktoré sa vyskytujú v živých bunkách.

Poradie aminokyselín v reťazcoch proteínov, nazývané aj primárna štruktúra, je pre každý proteín charakteristické. V závislosti od poradia aminokyselín (primárnej štruktúry), proteín nadobúda priestorové usporiadanie (trojrozmernú štruktúru) potrebnú pre jej biologickú funkciu.

Ľudské bunky obsahujú niekoľko desiatok tisíc rôznych typov proteínov. Poradie aminokyselín, v každom proteíne je určené poradím nukleotidov v molekule DNA kódujúcej príslušný proteín. Zaradenie každej aminokyseliny je predpísané jednou trojicou nukleotidov podľa pravidiel, ktoré nazývame genetický kód (pozri tabuľku na konci úlohy). Poradie takýchto trojíc predpisuje poradie aminokyselín v proteíne.

Úloha A.

Skúmate vzorku peptidu (krátkeho proteínu), ktorý sa vám podarilo izolovať z neznámej vzorky. Zistili ste, že mólová hmotnosť peptidu je približne 1805 g/mol . Pomocou značenia N-konca peptidu Sangerovým činidlom, ste zistili, že na N-konci peptidu sa nachádza aminokyselina *glutamín*.

Hydrolyzou peptidu sa vám okrem jednotlivých aminokyselín v pomere *Ala 0,062 : Arg 0,062 : Asp 0,125 : Gln 0,123 : Glu 0,063 : Gly 0,125 : Leu 0,125 : Lys 0,124 : Met 0,062 : Thr 0,064 : Tyr 0,061*, podarilo získať nasledujúce dipeptidy: *Ala-Gly, Glu-Met, Leu-Asp, Lys-Tyr, Thr-Leu, Tyr-Ala* a tripeptidy: *Asp-Arg-Lys, Gln-Asp-Glu, Gln-Gly-Thr, Leu-Lys-Gln, Lys-Gln-Gly, Met-Leu-Lys*.

1. Určite aké je poradie aminokyselín v peptide.

2. Aká dlhá musí byť sekvencia DNA, kódujúca takýto peptid?

3. Pretože vieme, že genetický kód je degenerovaný, čo znamená, že viaceré rôzne sekvencie DNA kódujú rovnaký peptid, nevieme jednoznačne určiť poradie nukleotidov DNA kódujúcej náš peptid.

Určite, koľko rôznych sekvencií DNA by kódovalo náš peptid.

4. Napíšte sekvenciu kódujúcich vlákien (v orientácii 5' -> 3') dvoch takýchto molekúl DNA, pričom vyberte také dve, aby medzi nimi bolo čo najviac rozdielov.

Úloha B.

Skúmanie predchádzajúceho peptidu vas priviedlo na zaujímavú myšlienku. Bolo by zaujímavé pokúsiť sa syntetizovať peptidy s náhodným poradím aminokyselín a testovať či nemajú nejakú z biologického pohľadu zaujímavú vlastnosť, napríklad či nie sú schopné katalyzovať nejakú chemickú reakciu. Rozhodnete sa preto, že nasyntetizujete peptidové reťazce dlhé 50 aminokyselín (malé bielkoviny) v ktorých bude všetkých 20 proteínogénnych aminokyselín rozmiestnených náhodne. Na každej pozícii peptidu môže byť každá z aminokyselín. Aminokyseliny sa v takýchto peptidoch môžu (dokonca musia) aj opakovať.

Než sa pustíte do experimentu, spočítate si, koľko aminokyselín si na pokus musíte zaobstarať a koľko produktu vám po syntéze vyjde.

1. Vypočítajte koľko by vážil váš produkt, ak by obsahoval po jednej molekule z každého možného 50-peptidu. (Ako priemernú molárnu hmotnosť aminokyseliny použite 110 g/mol).

Pri pohľade na číslo z predchádzajúcej úlohy si málo kto vie predstaviť koľko hmoty to predstavuje. Je to veľa alebo málo?

2. Menujte pre porovnanie nejaký predmet, teleso alebo čokoľvek na svete, čo váži podobne.

3. Aké dlhé peptidy by ste vedeli pripraviť, tak aby ste mali po jednej molekule z každej možnosti, ak by ste mali k dispozícii 20 kg aminokyselín (rovnaké látkové množstvo z každej)?

Genetický kód

1. poloha (5' koniec)	2. poloha				3. poloha (3' koniec)
	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	Stop	Stop	A
	Leu	Ser	Stop	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gln	Arg	A
	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

Problém 4

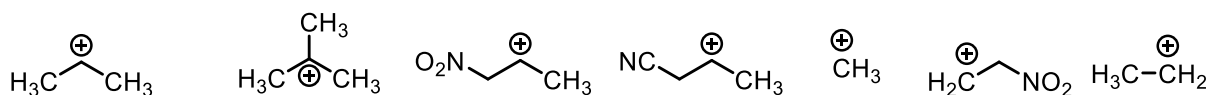
Organická reaktivita 1

Organická syntéza sa zaoberá prípravou organických zlúčenín. Aby organický chemik vedel navrhnúť syntézu cieľovej molekuly, musí poznať určité princípy ktorými sa reakcie riadia, vďaka čomu vie predpokladať, ktorým smerom sa jeho experiment bude uberať. Prvé pojmy, ktoré si predstavíme sú **stabilita a reaktivita**.

K najbežnejším reakciám v organickej chémii patria **substitúcie** a **adície/eliminácie**, ktoré predstavujú aj čiastkové deje omnoho komplexnejších procesov. Skôr ako si ale o nich niečo povieme, musíme vedieť odhadnúť reaktivitu substrátu a činidla. Následne stabilitu tranzitného stavu, od ktorej závisí aj jeho vznik. Podľa vznikajúceho tranzitného stavu vieme spravidla predpovedať aký produkt nám vznikne.

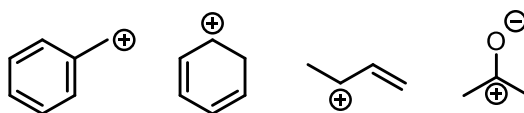
Koncom 19. storočia sa v povedomí komunity chemikov objavil pojem **karbkatión**. Predstavuje kladne nabitý atóm uhlíka s planárnou štruktúrou vyplývajúcou z najvýhodnejšieho priestorového usporiadania z pohľadu energie. Karbkatióny majú rozličnú stabilitu v závislosti od substituentov viazaných na atóme uhlíka s kladným nábojom (s elektrónovým deficitom). V prvom rade na ich stabilitu vplyva **indukčný efekt**, ktorý predstavuje distribúciu väzbových elektrónov po sigma väzbách v dôsledku rozdielnej elektronegativity navzájom viazaných atómov. Karbkatión je stabilizovaný zvyšovaním elektrónovej hustoty prostredníctvom **kladného** indukčného efektu a destabilizovaný znižovaním elektrónovej hustoty prostredníctvom **záporného** indukčného efektu.

Príklad 1. Zoradte nasledovné karbkatióny podľa stúpajúcej stability a určite o aký typ karbkatiónu sa jedná. (Pozor! Správne kreslenie smeru rozdelenia väzbových elektrónov vyžaduje naznačenie šípku po σ -väzbe, 10,5 pb)

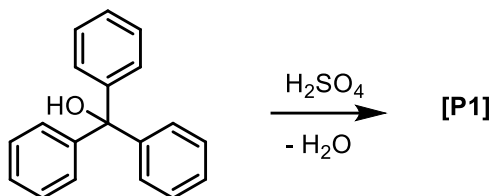


Ďalším efektom, ktorý dokáže stabilizovať karbkatión je tzv. **mezoméryny efekt**, ktorý spočíva v posune voľných elektrónových párov alebo π -elektrónov prostredníctvom konjugácie. Vďaka „pohybu“ elektrónov po π -väzbách sme schopní nakresliť pre jednu molekulu viac **mezomérynych štruktúr**. Skutočný stav molekuly je priemerom všetkých mezomérynych štruktúr a platí, že čím väčší počet stavov môže molekula nadobudnúť, tým je stabilnejšia. Elektróny nemusia byť poskytované len násobnými väzbami ale aj heteroatómami, ktoré môžu do konjugácie poskytovať voľné elektrónové páry.

Príklad 2. Zoradte nasledovné karbkatióny podľa klesajúcej stability a dokážte (vysvetlite) na základe čoho ste toto poradie zostavili. Ako argument nakreslite všetky mezoméryne štruktúry. (Pozor! Správne odvodenie mezomérynych štruktúr vyžaduje naznačenie smeru posunu elektrónov pomocou oblúkových šípok, 15 pb)



Príklad 3.a V roku 1902 (Norris, Kehrman) bola objavená reakcia trifenylmetanolu v kyslom prostredí kyseliny sírovej za vzniku soli, ktorej roztok bol žltého sfarbenia. Napíšte produkt **P1** tejto reakcie a vysvetlite prečo táto reakcia prebieha (využite predošlé poznatky o stabilite). (5 pb)



Správny organický chemik musí ovládať písanie mechanizmov reakcií, ktoré využívajú princípy, na základe ktorých si vie odvodiť štruktúru produktu aj pri komplexnejších procesoch. Pri písaní mechanizmu reakcie je najskôr nutné identifikovať pri reaktante(och) **nukleofilné centrum** (atóm schopný reagovať vďaka prítomnosti voľných elektrónových párov, ktoré môžu vytvoriť kovalentnú väzbu, Lewisova báza) a **elektrofilné centrum** (atóm ktorý má elektrónový deficit, Lewisova kyselina). Ďalej je potrebné vychádzať z poznatku, že nukleofil reaguje s elektrofilom, čo sa naznačí šípkou, ktorá naznačuje smer pohybu elektrónov, za vzniku novej väzby. Pri písaní mechanizmu je taktiež dôležité písať pre jednotlivé atómy ich voľné elektrónové páry (Lewisove štruktúrne vzorce).

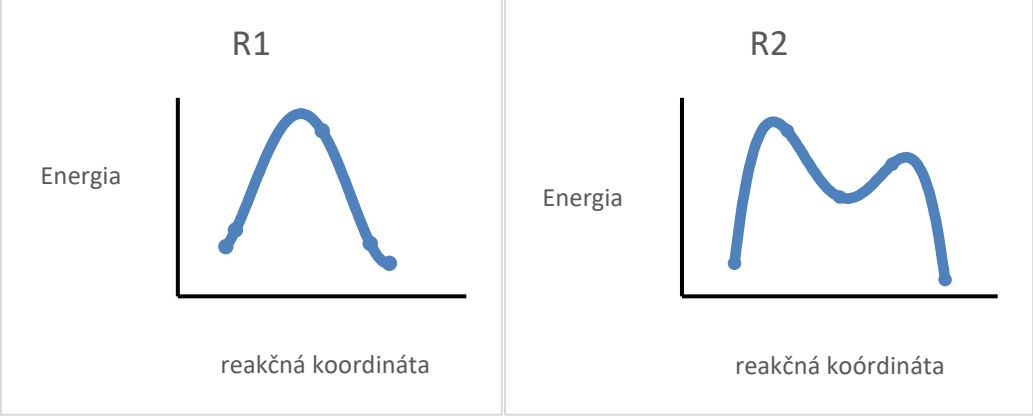
Príklad 3.b Na základe vyššie uvedených informácií nakreslite mechanizmus reakcie vzniku produktu **P1**, ktorý pozostáva z dvoch krokov. V prvom kroku mechanizmu identifikujte nukleofilný a elektrofilný atóm. (5 pb)

Nukleofilné substitúcie sú reakcie, pri ktorých na nahrádza atóm alebo skupina atómov, ktorá sa nazýva odstupujúca skupina, za nukleofil. Ich priebeh závisí od charakteru substrátu a nukleofilu. Na základe priebehu substitúcie rozlišujeme monomolekulovú (**S_N1**) a bimolekulovú (**S_N2**) reakciu. Pri **S_N1** reakciách rýchlosť prvého kroku je závislá iba od koncentrácie jednej zložky a pri **S_N2** od oboch reagujúcich zložiek.

Príklad 4.a Máte uvedené dve reakcie, pre ktoré máte k dispozícii grafy závislosti energie od reakčného času. Na základe priložených grafov rozhodnite, ktorá rýchlostná rovnica opisuje priebeh prvej a druhej reakcie (rovnica opisuje prvý krok mechanizmu, taktiež nazývaný aj rýchlosť určujúci krok) a následne priradte reakciám označenia **S_N1** a **S_N2**. (6 pb)

$$v = k[\text{reaktant1}]$$

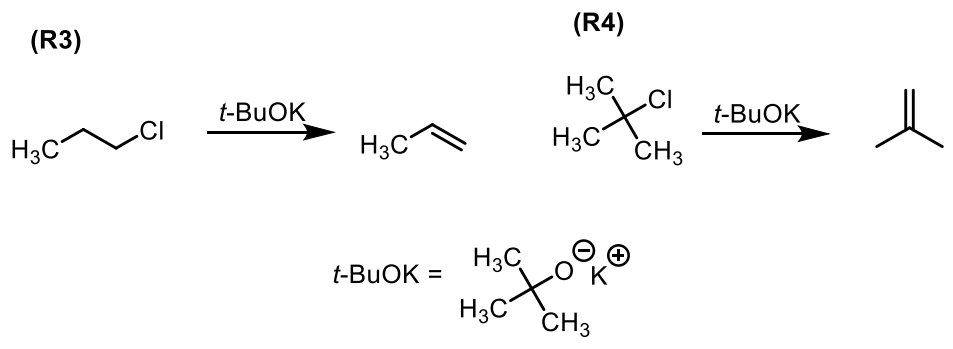
$$v = k[\text{reaktant1}][\text{reaktant2}]$$



Príklad 4.b Na základe poznatkov o reakčnej kinetike reakcií (R1) a (R2) navrhните mechanizmus priebehu obidvoch reakcií. (6 pb)

Eliminácie sú reakcie, pri ktorých dochádza odštiepeniu atómu vodíka v dôsledku nukleofilu resp. bázy pričom prebytočné elektróny na substráte sa stabilizujú vzniknutím násobnej väzby. Tak isto ako pri substitúciách existujú dva typy eliminácií a označujú sa **E1** (monomolekulová) a **E2** (bimolekulová).

Príklad 5. Opäť navrhните mechanizmy pre reakcie (R3) a (R4), pričom rozhodnite, ktorej patrí označenie E1 a E2. Na základe navrhnutých mechanizmov načrtnite pre obe reakcie grafy závislostí energie od reakčného času a v grafoch k energetickým maximám priradte zodpovedajúce tranzitné (prechodné) stavy. (9 pb)

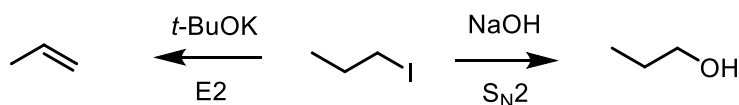


Príklad 6. Či bude reakcia prebiehať eliminačným alebo substitučným mechanizmom, vieme regulovať teplotou akou pôsobíme na reakčnú zmes. Z termodynamiky je známy vzťah pre Gibbsovu energiu:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

kde ΔH predstavuje entalpický a ΔS entropický člen, T je termodynamická teplota. Gibbsova energia hovorí o smere reakcie a čím je jej hodnota zápornejšia, tým reakcia prebieha ľahšie. Na základe uvedeného vzťahu zistite, či substitúcia resp. eliminácia prebieha lepšie za nízkej/vysokej teploty. (Pomôcka: entropický člen je závislý od počtu vstupujúcich a vystupujúcich molekúl reakcie) (7 pb)

Či sa reakcia bude uberať smerom substitúcie alebo eliminácie však nezávisí len od charakteru substrátu, ale aj od použitého nukleofilu resp. bázy. Musíme zvažovať ich „silu“ (schopnosť poskytovať voľný elektrónový pár resp. schopnosť odštepovať kyslé atómy vodíka) a ich veľkosť. V tomto momente je vhodné spomenúť pojem **stérické efekty**. Na to, aby reakcia prebehla, sa musia dve molekuly dostať do dostatočnej vzdialenosti, aby mohli reagovať. Hovoríme o efektívnej zrážke, kedy prebehne vznik nových väzieb. Avšak v prípade, že jedna z molekúl vstupujúcich do reakcie je rozmerovo mohutnejšia, môže táto veľkosť spôsobiť, že sa molekula nedostane na miesto, kde očakávame reakciu. Ilustrovať to môžeme na príklade primárneho halogénalkánu (1-jódpropán), na ktorý pôsobíme dvoma typmi báz.



Príklad 7. Na základe všetkých poznatkov nadobudnutých a použitých doteraz vyriešte reakčné schémy a napíšte produkty reakcií **A-O**. (24 pb)

