



62. ročník

2025/2026

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie B

Teoretická část – Zadání

20 bodů



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1 I. A	2 II. A	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A
1 1,00794 H 2,20 Vodík																	2 4,0026 He Helium
2 6,941 Li 0,97 Lithium	4 9,0122 Be 1,50 Beryllium											5 10,811 B 2,00 Bor	6 12,011 C 2,50 Uhlík	7 14,007 N 3,10 Dusík	8 15,999 O 3,50 Kyslík	9 18,998 F 4,10 Fluor	10 20,179 Ne Neon
3 22,990 Na 1,00 Sodík	12 24,305 Mg 1,20 Hořčík											13 26,982 Al 1,50 Hliník	14 28,085 Si 1,70 Křemík	15 30,974 P 2,10 Fosfor	16 32,06 S 2,40 Síra	17 35,453 Cl 2,80 Chlor	18 39,948 Ar Argon
4 39,098 K 0,91 Draslík	20 40,078 Ca 1,00 Vápník	21 44,956 Sc 1,30 Skandium	22 47,867 Ti 1,30 Titan	23 50,942 V 1,50 Vanad	24 51,996 Cr 1,60 Chrom	25 54,938 Mn 1,60 Mangan	26 55,845 Fe 1,60 Železo	27 58,933 Co 1,70 Kobalt	28 58,693 Ni 1,70 Nikl	29 63,546 Cu 1,70 Měď	30 65,38 Zn 1,70 Zinek	31 69,723 Ga 1,80 Galium	32 72,61 Ge 2,00 Germanium	33 74,922 As 2,20 Arzen	34 78,971 Se 2,50 Selen	35 79,904 Br 2,70 Brom	36 83,798 Kr Krypton
5 85,468 Rb 0,89 Rubidium	38 87,62 Sr 0,99 Stroncium	39 88,906 Y 1,10 Yttrium	40 91,224 Zr 1,20 Zirkonium	41 92,906 Nb 1,20 Niob	42 95,95 Mo 1,30 Molybden	43 ~98 Tc 1,40 Technecium	44 101,07 Ru 1,40 Ruthenium	45 102,91 Rh 1,40 Rhodium	46 106,42 Pd 1,30 Palladium	47 107,87 Ag 1,40 Stříbro	48 112,41 Cd 1,50 Kadmium	49 114,82 In 1,50 Indium	50 118,71 Sn 1,70 Cín	51 121,75 Sb 1,80 Antimon	52 127,60 Te 2,00 Tellur	53 126,90 I 2,20 Jod	54 131,29 Xe Xenon
6 132,91 Cs 0,86 Cesium	56 137,33 Ba 0,97 Baryum		72 178,49 Hf 1,20 Hafnium	73 180,95 Ta 1,30 Tantal	74 183,84 W 1,30 Wolfram	75 186,21 Re 1,50 Rhenium	76 190,23 Os 1,50 Osmium	77 192,22 Ir 1,50 Iridium	78 195,08 Pt 1,40 Platina	79 196,97 Au 1,40 Zlato	80 200,59 Hg 1,40 Rtuť	81 204,38 Tl 1,40 Thallium	82 207,20 Pb 1,50 Olovo	83 208,98 Bi 1,70 Bismut	84 ~209 Po 1,80 Polonium	85 ~210 At 1,90 Astat	86 ~222 Rn Radon
7 ~223 Fr 0,86 Francium	88 226,03 Ra 0,97 Radium		104 261,11 Rf Rutherfordium	105 262,11 Db Dubnium	106 263,12 Sg Seaborgium	107 262,12 Bh Bohrium	108 270 Hs Hassium	109 268 Mt Meitnerium	110 281 Ds Darmstadtium	111 280 Rg Roentgenium	112 277 Cn Kopernicium	113 ~287 Nh Nihonium	114 289 Fl Flerovium	115 ~288 Mc Moskovium	116 ~289 Lv Livermorium	117 ~291 Ts Tennessin	118 293 Og Oganesson

Diagram illustrating the structure of an element box (Vanadium, V) with labels:

- Relativní atomová hmotnost: 50,942
- Značka: V
- Elektronegativita: 1,50
- Název: Vanad
- Protonové číslo: 23

6 LANTHANOIDY

57 138,91 La 1,10 Lanthan	58 140,12 Ce 1,10 Cer	59 140,91 Pr 1,10 Praseodym	60 144,24 Nd 1,10 Neodym	61 ~145 Pm 1,10 Promethium	62 150,36 Sm 1,10 Samarium	63 151,96 Eu 1,00 Europium	64 157,25 Gd 1,10 Gadolinium	65 158,93 Tb 1,10 Terbium	66 162,50 Dy 1,10 Dysprosium	67 164,93 Ho 1,10 Holmium	68 167,26 Er 1,10 Erbium	69 168,93 Tm 1,10 Thulium	70 173,04 Yb 1,10 Ytterbium	71 174,97 Lu 1,10 Lutecium
--	--	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	--	--	---

7 AKTINOIDY

89 227,03 Ac 1,00 Aktinium	90 232,04 Th 1,10 Thorium	91 231,04 Pa 1,10 Proaktinium	92 238,03 U 1,20 Uran	93 237,05 Np 1,20 Neptunium	94 {244} Pu 1,20 Plutonium	95 ~243 Am 1,20 Americium	96 ~247 Cm 1,20 Curium	97 ~247 Bk 1,20 Berkelium	98 ~251 Cf 1,20 Kalifornium	99 ~252 Es 1,20 Einsteinium	100 ~257 Fm 1,20 Fermium	101 ~258 Md 1,20 Mendělevium	102 ~259 No 1,20 Nobelium	103 ~260 Lr 1,20 Lawrencium
---	--	--	--	--	---	--	---	--	--	--	---	---	--	--

**ANORGANICKÁ CHEMIE****10 BODŮ****Autor****Bc. Hana Navrátilová***Katedra anorganické chemie a Katedra didaktiky a učitelství chemie,
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha***Recenze****prof. RNDr. Jan Kotek, Ph.D.***Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy,
Praha***Pedagogická recenze****Ing. Jakub Štěpánek***Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha
Středisko volného času Radovánek, Mikulášské gymnázium, Plzeň*

Milí soutěžící,

je mi velkou ctí se s Vámi v tomto ročníku chemické olympiády kategorie B více ponořit do fascinující oblasti koordinační chemie. Koordinační sloučeniny tvoří význačné odvětví chemie nejen v katalýze laboratorních reakcí a v průmyslu, ale zároveň tvoří i značnou část enzymů tzv. metaloenzymů v lidském organismu, bez nichž by se život na této planetě představoval jen velice těžce. V neposlední řadě se s komplexy potkáte v materiálové vědě, radiomedicině anebo například ve změkčovadlech vody či při analýze obsahu iontů v životním prostředí.

Zvláštní pozornost budeme věnovat komplexním sloučeninám přechodných kovů. Nicméně ve vašem studiu komplexní chemie můžete narazit na komplex jakéhokoliv kovu či dokonce nekovu!

Chemická olympiáda je zaměřena na názvosloví komplexních sloučenin (specificky zaměřeno na anorganické ligandy a jednoduché organické jako je ethylendiamin (en), oxalát (ox), či trifenylofosfin (PPh₃)), jejich prostorovou (*fac*, *mer*, *cis*, *trans* izomerii) a optickou izomerii (Δ a Λ). Dále také na určení správného počtu elektronů čili elektronové konfigurace pomocí pravidel pro zaplňování orbitalů (výstavbový princip) a tvary daných koordinačních sloučenin. Pak přichází ta **opravdová zábava!** – crystal field theory neboli teorie krystalového pole, CFT (nebo také jak jsem ji v rámci svých skript nazvala „*Crying fixes it temporarily*“), kde budete dumat nad štěpením daného pole a počítat stabilizaci daných elektronových uspořádání (stabilizační energii crystalového či ligandového pole, CFSE/LFSE (crystal field stabilization energy, resp. ligand field stabilization energy)). No a nakonec, aby toho nebylo málo, se naučíte předpokládat barvu komplexu na základě síly štěpení polem. (V tomto ohledu jsem se omezila pouze na d-d elektronové přechody. Jistě jste již teď výborní chemici a jistě bychom zvládli i složitější věci. Mým cílem ale není vás vydeptat složitostí, ale navnadit do budoucna.)

Vaše nově nabyté znalosti budou testovány nejen v teoretických úlohách, ale i v těch praktických, které dal dohromady samozřejmě můj skvělý školitel z katedry didaktiky a učitelství chemie RNDr. Luděk Míka Ph.D. a na to, jestli si moc nevymýšlím, dohlížel můj další skvělý školitel prof. RNDr. Jan Kotek, Ph.D. Jak moc vás týrá a do jaké míry už nemohu poté zkontrolovat Ing. Jakub Štěpánek.

Za nás všechny – autory i recenzenty – vám přeji hodně štěstí při řešení úloh. A pevně doufám, že vás koordinační chemie zaujme svou krásou, logikou a různorodostí stejně tak, jako zaujala mě v prvním ročníku mého bakalářského studia.

Autorka



Doporučená literatura:

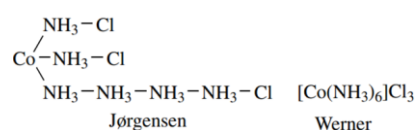
- 1) H. Navrátilová: Úvod do koordinační chemie, 2025, str. 6–7, 12–14, 18–20, 22–26, 28–29, 38–39.
- 2) C.E. Housecroft, A.G. Sharpe: Anorganická chemie, VŠCHT 2014, str. 626, 629–636, 641–645, 650–660, 694–695.
- 3) Pro vyjasnění některých pojmů lze využít i běžně dostupné důvěryhodné internetové zdroje, např. Wikipedie, výukové materiály vysokých škol atp.



Úloha 1 Dědkologie kobaltitých komplexních sloučenin

3,20 bodu

Psal se rok 1798 a občan Tasseart připravil první tzv. „mateřský“ komplex, chlorid hexaamminkobaltitý (**1**). Tento objev byl prvním a posledním příspěvkem občana Tassearta k v té době neexistující koordinační chemii, nicméně to vedlo k dalšímu studiu těchto záhadných, divně se chovajících, krásně zbarvených látek. Dalším průkopníkem byl Karl Wilhelm Genth, profesor na Univerzitě v Pensylvánii, který roku 1852 demonstroval svým studentům analytické (sulfanové) zkoušky II. skupiny s kobaltnatými ionty. K neutralizaci kyselého roztoku měl dle návodu použít hydroxid draselný. Ten ale v laboratoři došel, a tak se Genth rozhodl do roztoku přilít amoniak. Protože pospíchal (zřejmě domů, bylo před Vánoci), ponechal tento bazický roztok v laboratoři. Když se po prázdninách vrátil do laboratoře, objevil něco skutečně úchvatného! Velké karmínové krystaly! Později se svým kolegou Oliverem Wolcottem Gibbem nazval připravenou látku jako purpurokobalt (dnes známý jako $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (**2**)). Protože podobných sloučenin přibývalo, tak se začalo uvažovat o tom, jak vlastně vypadá jejich struktura. Z klasického pojetí strukturní chemie, jak byla známa organickým chemikům, vyplynula



Jørgensenova řetězová teorie, která v podstatě tvrdila, že valence daného prvku nemůže být převýšena. S rostoucím počtem připravených látek se však ukázala jako nevyhovující, a hádanku struktury těchto sloučenin správně vyloučil až švýcarský organický chemik Alfred Werner, který vymyslel koordinační teorii. Werner měl v roce 1892 (tehdy mu bylo 26 let) sen, v němž se mu odkryla struktura komplexních sloučenin. Po probuzení pak 17 hodin v kuse sepisoval veškeré své poznatky o porušení valence kovů. Nicméně jeho závěry nešlo v té chvíli ještě experimentálně potvrdit, tehdejší metody zkoumání k tomu nepostačovaly. Jeho návrh struktur sloučenin typu ML_6 byl potvrzen až v roce 1899, když společně s Viktorem Kingem pozorovali optickou aktivitu *cis*-ammin-chlorido-bis(ethylendiamin)kobaltitého iontu (**3**). Akademická obec měla potvrzenou strukturu komplexních sloučenin a v roce 1913 za objev nové oblasti chemie získal Alfred Werner Nobelovu cenu.

...Více informací o historickém vývoji koordinační chemie (pro zvědavé, není předmětem úloh ChO):

Constable, E. What's in a Name? —A Short History of Coordination Chemistry from Then to Now. *Chemistry* **2019**, 1 (1), 126–163.

<https://doi.org/10.3390/chemistry1010010>.

Kauffman, G. B. Coordination Chemistry: History. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; Scott, R. A., Ed.; Wiley, **2005**.

<https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0046>.

Kauffman, G. B. Early Experimental Studies of Cobalt-Ammines. **1977**, 3 (68), 392–403.

Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Coordination Chemistry: The Scientific Legacy of Alfred Werner. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (4), 1429–1439.

<https://doi.org/10.1039/C2CS35428D>.

- 1) Pro komplex (**2**) dle, co je centrální ion, co jsou ligandy a co je anion ve vnější koordinační sféře (dle Wernera). Vysvětlíte význam těchto pojmů.

centrální ion:	význam pojmu centrální ion:
ligandy:	význam pojmu ligand:
anion ve vnější sféře:	význam pojmu anion ve vnější sféře:
body:	



2) V předchozím textu byly zmíněny 3 komplexy s přesnou strukturou.

- a) Dle názvoslovných pravidel запиšte vzorce komplexu (1) a pojmenujte komplex (2)
 b) Zakreslete oba optické izomery komplexu (3) a určete denticitu (vaznost) ligandů

Vzorec komplexu (1)	Název komplexu (2)
chlorid hexaamminkobaltitý:	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:
Vzorec obou optických izomerů komplexu (3)	Denticita ligandů:
	Cl^- :
	NH_3 :
	ethylendiamin:
body:	

3) V předešlém textu bylo zmíněno prostorové uspořádání dle Wernera.

- a) Pojmenujte tvar koordinační sloučeniny ML_6 . Zakreslete jeho prostorové izomery na komplexech typu $[\text{MA}_4\text{B}_2]$ a $[\text{MA}_3\text{B}_3]$ a uveďte názvy daných izomerů.
 b) Pro koordinační číslo 6 je možné pozorovat i jiné prostorové uspořádání, které? Které z těchto dvou uspořádání je výhodnější a proč?
 c) S jakými tvary se můžete v koordinační chemii setkat pro koordinační čísla 4 a 5?

a)	Tvar:	
	Možné prostorové izomery	
	MA_4B_2	MA_3B_3
b)	Další možný tvar pro koordinační číslo 6:	
	Preferovaný tvar sloučenin typu ML_6 , zdůvodnění:	

--

c)	Tvary pro koordinační číslo 4:	Tvary pro koordinační číslo 5:
	body:	



Úloha 2 Chameleoni periodického systému

4,00 bodu

Jednou z klíčových vlastností komplexních sloučenin a taktéž důvod proč byly studovány už v 19. a začátkem 20. století je jejich barevnost. Je dobré si uvědomit, že v době Wernera neexistovaly techniky měření, jaké známe dnes. Hlavními faktory, jak bylo dedukováno, že se jedná o novou sloučeninu, bylo pozorování barvy, zjišťování bodu tání, stanovení rozpustnosti anebo měření vodivosti.

Komplexy byly později zajímavé i z důvodu charakteru vazby. Byly připraveny komplexy, které by se daly považovat za „anorganické sloučeniny“, jako jsou například komplexy s chlorem nebo amoniakem a jejich kombinace. Zároveň byly připraveny i sloučeniny, jejichž ligandy měly uhlíkatý skelet. Jaký je asi podíl kovalence a iontový příspěvek v těchto sloučeninách? Je u všech sloučenin stejný?



V této úloze se přesuneme časově do doby 30. let minulého století. Vazba v komplexních sloučeninách byla zprvu zjednodušena na elektrostatickou interakci mezi různě nabitými ionty. V roce 1929 Hanz Bethe rozšířil jednoduchý elektrostatický model o úvahy o elektronové struktuře centrálního kovu. Objev této tzv. **teorie krystalového pole** mu nepřinesl Nobelovu cenu za chemii ani fyziku, tu dostal až za objasnění principu termonukleárních reakcí ve hvězdách (1967). **Teorie krystalového pole zaměňuje ligandy za bodové náboje**, které, když se přibližují k iontu kovu v určitých směrech, způsobí štěpení energetických hladin orbitalů. V návaznosti na teorii krystalového pole přišla od Johna Van Vlecka teorie ligandového pole, která již vnímá příspěvek molekulových orbitalů ligandu k vazebným interakcím mezi ligandem a kovem. Za objasnění elektronové struktury a magnetismu látek mu byla udělena Nobelova cena za fyziku (1977). To už je ale na další povídání. V této úloze se nejprve zaměříme na samostatný ion kovu, poté na bodové náboje přibližující se k iontu kovu (ligandy), a v neposlední řadě na to, jakou mají komplexy barvu a magnetické vlastnosti.

1) Zaplňování d-orbitalů elektronů u iontů kovů

- a) U následujících atomů a iontů doplňte zaplnění elektronů ve valenčních orbitalech a pro každý elektroneutrální atom запиšte konfiguraci v podobě analogické následujícímu příkladu:

arsen As^0 : $4s^2 3d^{10} 4p^3$

Fe^0

zápis elektronové konfigurace:

Fe^{2+}

Fe^{3+}

Ti^0

zápis elektronové konfigurace:



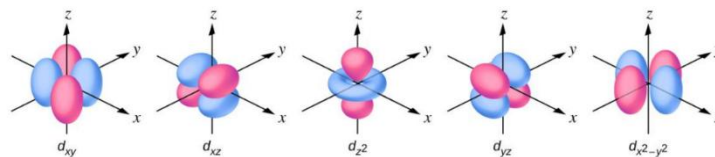
Ti^{4+}		
Sn^0		
zápis elektronové konfigurace:		
Sn^{2+}		
Sn^{4+}		
		body:

b) Ke konfiguracím d^0 až d^{10} napište minimálně jeden ion s danou konfigurací (lze využít výše uvedené i jiné).

d^0	d^6
d^1	d^7
d^2	d^8
d^3	d^9
d^4	d^{10}
d^5	
body:	

2) Štípání pole

V izolovaném stavu jsou elektronové hladiny iontu kovu (orbitály) degenerované – takzvaně mají sférickou (kulovou symetrii) a tudíž jsou si energeticky rovny. Co se ale stane, když budeme k centrálnímu atomu z určitých směrů



přibližovat záporné bodové náboje (jakožto ligandy)? Povrch kovového iontu si můžeme představit jako kuličku, skládající se z různých „obláčků“, d-orbitalů. V přítomnosti **bodových nábojů** rozmístěných ve vrcholech tetraedru nebo oktaedru se orbitály rozštěpí na 2 energetické hladiny. V případě čtvercových komplexů pak dokonce na více hladin.



- Zakreslete, jaké bude štěpení d-orbitalů v případě oktaedru, tetraedru a čtverce.
- Porovnejte štěpení palem u oktaedru a tetraedru a slovně zdůvodněte, ve kterém případě je větší a vysvětlete proč.

a) Štěpení v různých geometriích krystalového pole:



b) Srovnání velikosti štěpení v oktaedru a tetraedru, zdůvodnění:

body:

3) Spektrochemická řada ligandů

Každý ion kovu bude absorbovat světlo v jiné oblasti. Například víme, že měďnaté sloučeniny mají typicky modrou barvu, nebo chromité bývají zelené nebo fialové, titaničité nebo zinečnaté jsou zase bezbarvé/bílé. Můžeme to takhle jednoznačně říct o všech sloučeninách daných kovů? Ion kovu bohužel (nebo snad naštěstí) není jediným faktorem barevnosti. Na centrální atom se může koordinovat značné množství ligandů, které mohou výrazně změnit zbarvení. Přidáváním různých ligandů můžeme vytvořit i nevšedně barevné komplexy.

- Seřadte následující ligandy podle donorového atomu do spektrochemické řady ligandů podle rostoucí schopnosti štěpit d-orbitaly: kyslíkaté ligandy, fosforové ligandy, halogenidy, uhlíkaté ligandy, dusíkaté ligandy.
- Jaký rozsah vlnových délek světla jsme schopni lidským okem vnímat?
- Zakreslete základní barvy – fialovou, modrou, zelenou, žlutou, oranžovou a červenou – do diagramu chromaticity a vypište, které barvy jsou komplementární.
- Dvě titaničité sloučeniny, komplex triaqua-trichloridotitanitý a chlorid hexaammintitanitý, mají různou barvu. Jeden je fialový, druhý žlutooranžový. Přiřaďte barvu daným sloučeninám, a vaše rozhodnutí zdůvodněte.



a)	Spektrochemická řada ligandů:
b)	„Vidíš mě!“ – rozsah vlnových délek pro viditelnou oblast:
c)	„Jakou mám barvu?“ – zeptal se komplex a ukázal diagram chromaticity:
d)	komplex triaqua-trichloridotitanitý, barva: chlorid hexaammintitanitý, barva: Zdůvodnění volby:
body:	



Úloha 3 Na velikosti záleží...

2,80 bodu

Na velikosti ligandového pole záleží. S velikostí ligandového pole souvisí stabilizační energie ligandového pole (dále jen LFSE), která ovlivňuje termodynamické vlastnosti komplexů, barevnost a magnetismus dané látky. Když si představíme rozštěp palem u oktaedru – jsou dvě možnosti, kam elektron dát. Z logiky věci jej vždycky budeme zpočátku vkládat do orbitalů, které mají nižší energii. Co když už v nich ale nějaký elektron je, a další volný orbital je vlivem štěpení krystalového pole energeticky výše. Kam ten elektron půjde? *Do energeticky níže ležícího orbitalu s opačným spinem? Nebo snad do výše ležícího, kde bude sám? A na čem to vlastně závisí?*



Představme si elektron jako kočku. Orbitaly jako pelíšky. V případě, že vzdálenost, kterou musí kočka vyskočit, aby se dostala do volného pelíšku v patře, je dostatečně malá, tak kočka vyskočí do prázdného pelíšku. Pokud je vzdálenost až moc velká, kočka tam nevyskočí – tak si lehne do stejného pelíšku, kde už vrní jiná kočka. Stejně tak je to i s **vysokospinovými** a **nízkospinovými komplexy**...

1) Stabilizační energie první přechodné řady kovů

- Napište obecný vzorec pro výpočet stabilizační energie oktaedrického komplexu na základu počtu elektronů v jednotlivých degenerovaných orbitalových hladinách.
- Uvažujme následující ionty jako centrální atomy v oktaedrických komplexech (tj. v oktaedrickém štěpení palem). Vypočítejte CFSE daných iontů a určete, který ion má nejvyšší a nejnížší stabilizaci krystalovým polem.

CFSE (Fe^{3+} , vysokospinový):
CFSE (Cu^{2+}):
CFSE (Fe^{3+} , nízkospinový):
CFSE (Cr^{3+}):

Komplex s nejvyšší stabilizací:

Komplexy s nejnížší stabilizací:

body:



c) Dokončete větu na základě možností níže.

Cu^{2+} ionty bychom však nejběžněji našli ve _____ uspořádání, vlivem _____.

Možnosti k 8c):	
čtvercově planárním	dynamické ligandové transdukce
tetraedrickém	Bohrova difuzního výkyvu
antiprismatickém	hyperkoordinace sférických ligandů
protaženě oktaedrickém	Jahnovy-Tellerovy distorze

d) Vysvětlete podrobněji výše vybraný vliv, který ovlivňuje koordinační sloučeniny Cu^{2+} .

	body:
--	--------------

2) Trendy ve stabilizaci polem – Rozhodněte ANO/NE:

1. Pokud mám stejný kov, velikost štěpení krystalového pole se zvyšuje s rostoucím ox. číslem.	ANO / NE
2. Ve skupině periodické tabulky se směrem dolů snižuje stabilizace ligandovým polem.	ANO / NE
3. Vysokospinové komplexy iontu Co^{3+} jsou stabilnější než nízkospinové.	ANO / NE
4. Ionty s konfigurací d^0 , vysokospinovou d^5 a d^{10} mají nulovou stabilizaci ligandovým polem – uspořádají se tedy do tvarů výhodných dle své sterické náročnosti	ANO / NE

**ORGANICKÁ CHEMIE****10 BODŮ****Autoři****Bc. Vít Bechynský**

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v. v. i.

Bc. Filip Hůlek

ETH Zürich

Recenze**Ing. Ivana Gergelitsová, Ph.D.**

Ústav učitelství chemie a humanitních věd, VŠCHT Praha

Prof. Ing. Jaroslav Kvíčala, CSc.

Ústav organické chemie, VŠCHT Praha

Pedagogická recenze**Ing. Ondřej Šimůnek, Ph.D.**

Gymnázium, Praha 2, Botičská 1

Ústav učitelství chemie a humanitních věd, VŠCHT Praha

V letošním ročníku se zaměříme na aromatické sloučeniny. Ty tvoří velmi významnou část organické chemie a znalosti jejich přípravy a reaktivity jsou nezbytnou součástí arzenálu každého organického chemika. Nejdříve se podíváme na to, co to vlastně aromaticita je a jaký má vliv na reaktivitu. Stejně tak důležité bude i pochopit, jaký je vliv substituentů na vlastnosti aromatického jádra. Přiblížíme si také základní reakce aromatických sloučenin – elektrofilní aromatickou substituci (S_EAr) a na středních školách méně známou, ale o nic méně důležitou, nukleofilní aromatickou substituci (S_NAr). A abychom si rozšířili obzory, podíváme se i do světa heterocyklických aromatických sloučenin. Tedy takových látek, které ve svém aromatickém cyklickém skeletu obsahují kromě uhlíku a vodíku také jiné atomy (heteroatomy), nejčastěji dusík, kyslík nebo síru. Chemie heterocyklických sloučenin se může jevit jako složitá, plná výjimek a podivných reakcí. To nás ale neodradí od toho, abychom se podívali na základy a propojili si různé analogie aromatických uhlovodíků s aromatickými heterocykly.

Co vás může potkat v úlohách:

- 1) Definice aromaticity; dokázat určit, zda je látka aromatická či nikoliv
- 2) Rezonanční struktury a jejich vliv na stabilitu molekul
- 3) Elektrofilní aromatická substituce; mechanismus, vlivy substituentů, regioselektivita
- 4) Jednoduché modifikace substituentů na aromatických uhlovodících; oxidace alkylu na karboxylovou kyselinu, redukce nitroskupiny na amin, redukce karbonylové skupiny na CH_2 skupinu nebo alkohol a jednoduché acylace aminů
- 5) Nukleofilní aromatická substituce (pouze adičně-eliminační mechanismus!); funkční skupiny deaktivující aromatické jádro, regioselektivita (pouze *ortho/para* vs *meta*, nikoliv *ortho* vs *para*), analogie mezi nitroskupinou a dusíkem na pyridinu
- 6) Základní (N, O, S) aromatické heterocykly; aromaticita, velmi jednoduché příklady reakcí typu S_EAr a S_NAr
- 7) Vztah mezi strukturou látky a její kyselostí/bazicitou.



Doporučená literatura:

- 3) J. McMurry: Organická chemie, VUTIUM Brno 2007 či novější, kapitola 2: části zabývající se rezonancí a rezonančními strukturami, kapitola 15: Benzen a aromaticita, kapitola 16: Chemie benzenu, kapitola 24: části zabývající se aromatickými heterocykly
- 4) A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia, II. díl, Nakladatelství Olomouc, 1998 či novější, v sekci Organická chemie kapitola 6: Areny
- 5) A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia, III. díl, Nakladatelství Olomouc, 2005 či novější, v sekci Deriváty uhlovodíku části zabývající se syntézou substituovaných aromatických sloučenin (halogenderiváty, nitrosloučeniny, aminy a další), kapitola 14: Heterocyklické sloučeniny.
- 6) Středoškolské učebnice zabývající se touto tematikou
- 7) Khanova akademie (cs.khanacademy.org), Master Organic Chemistry (www.masterorganicchemistry.com), anglická wikipedie a další důvěryhodné internetové zdroje.

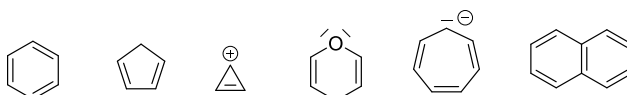


Úloha 1 Co je to aromaticita?

3 body

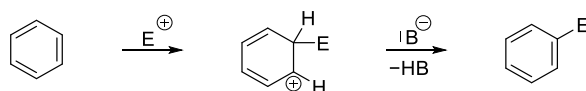
Jak již bylo zmíněno v úvodním textu, letošní ročník olympiády se bude zabírat zejména aromatickými sloučeninami. Co tohle spojení ale vlastně znamená?

- 1) Napište čtyři základní pravidla, které musí molekula splňovat, aby mohla být označena jako aromatická.
- 2) U každé z následujících molekul rozhodněte, zda je aromatická. Pokud usoudíte, že není, uveďte i kterou podmínku z vámi zmíněných sloučenina nesplnila.

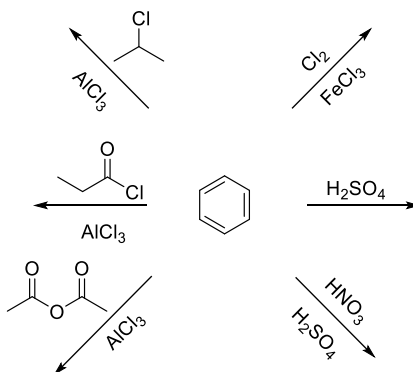


Aromatické sloučeniny jsou termodynamicky velmi stabilní a obecně také velmi elektronově bohaté. Proto mezi jejich typické reakce patří elektrofilní substituce, označována S_EAr .

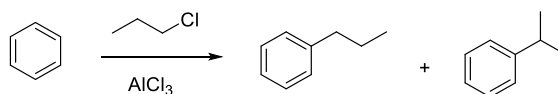
- 3) Mechanismus obecné elektrofilní aromatické substituce máte naznačený ve schématu níže (E^+ značí elektrofil, B^- bázi). Doplňte do schématu šipky naznačující pohyb elektronových párů. Co znamená pojem elektrofil?



- 4) Na aromatické jádro lze tímto způsobem zavést řadu různých funkčních skupin. Do následujícího schématu doplňte produkty reakcí a u každého činidla také nakreslete strukturu částice, která zde vystupuje jako elektrofil. Předpokládejte substituci do prvního stupně.



V předchozím schématu byla k alkylaci benzenu (reakce vlevo nahoře) použita 2-chlorpropan. Pokud však stejnou reakci provedeme s 1-chlorpropanem, kromě očekávaného produktu, propylbenzenu, vzniká i jeho izomer, isopropylbenzen.



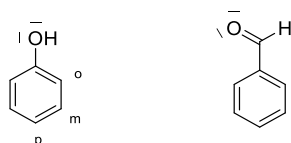
- 5) Proč při této reakci vzniká i druhý vedlejší produkt? Náповědou vám může být, že odpověď by se měla opírat o stabilitu různých karbokationtů.



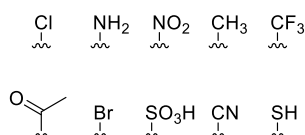
- 6) Při acylaci aromatického jádra (dolní dvě reakce vlevo ve schématu) ke vzniku více izomerů nedochází. Proč tomu tak je? Vaše odpověď by měla obsahovat rezonanční struktury kladně nabitého elektrofilu vystupujícího v reakci.

Elektrofilní aromatická substituce je regioselektivní reakce. Je totiž významně ovlivněná rozložením elektronové hustoty na aromatickém jádře, která se mění podle toho, jaké substituenty na jádře máme. Elektronová hustota na jádře rovněž ovlivňuje to, jestli bude další elektrofilní aromatická substituce probíhat ochotněji nebo naopak.

- 7) Rozkreslete možné rezonanční struktury fenolu a benzaldehydu a na základě nich rozhodněte, do kterých poloh (*ortho* (*o*), *meta* (*m*) nebo *para* (*p*)) proběhne další substituce a jestli bude další elektrofilní substituce probíhat snáze nebo hůře než ta první.



- 8) Rozdělte následující substituenty do skupin, podle toho, jestli aktivují či deaktivují jádro pro další substituci a podle toho kterých poloh další substituce bude probíhat přednostně.

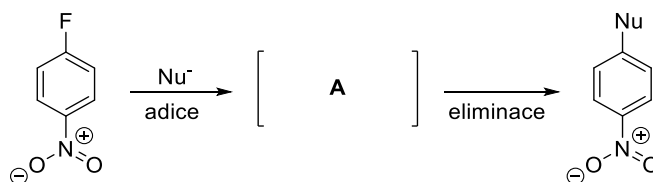


**Úloha 2 A co další reakce?****4 body**

V předchozí úloze jsme se seznámili s elektrofilní aromatickou substitucí, té se nejlépe daří na elektronově bohatých aromatických jádrech. V praxi se však často setkáváme i s jádru elektronově chudými. Ty typicky nesou elektronakceptorní substituenty jako je nitroskupina, nitrilová skupina, fluor nebo perfluorované alkyly. Provádět na nich elektrofilní aromatickou substituce není vždy jednoduché, a proto se nyní podíváme na reakci, která naopak elektronově chudá jádra vyžaduje. Jedná se o nukleofilní aromatickou substituci (S_NAr). My zde zaměříme na specifický podtyp této reakce, který probíhá takzvaným adičně-eliminačním mechanismem (S_NAr -AE).

- 1) Doplňte intermediát v reakčním schématu, nakreslete jeho rezonančně stabilizovanou strukturu. Jak se obecně nazývá intermediát A?**

Následující reakční schéma představuje obecný průběh nukleofilní aromatické substituce (S_NAr) adičně-eliminačním mechanismem.



Ačkoli v literatuře většinou nenese jeho jméno, tento typ aduktu jako první pozoroval již v roce 1886 jeden český chemik, i když nedokázal interpretovat jeho strukturu.

- 2) Jak se tento český chemik jmenoval?**

U klasických nukleofilních substitucí na nearomatických uhlovodících jsme zvyklí, že rychlost reakce závisí na odstupující schopnost halogenů roste tedy od fluoru k jodu. Fluor často ani v těchto trendech neuvažujeme. Proto nás možná na první pohled překvapí, že u nukleofilních aromatických substitucí jde fluor oproti ostatním halogenům substituovat nejsnáze.

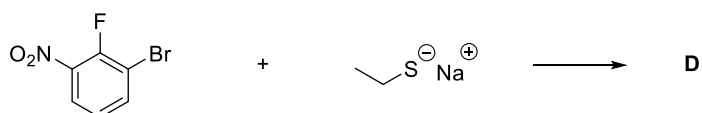
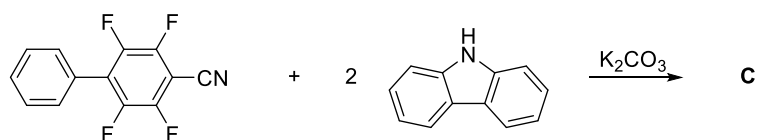
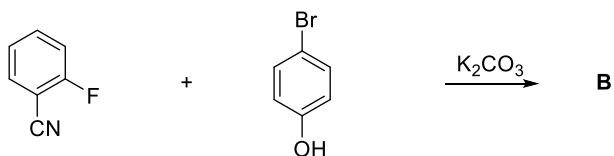
- 3) Proč jsou fluorderiváty u reakcí typu S_NAr -AE nejreaktivnější? Pro rychlost reakce je důležitý zejména první, adiční krok, jelikož eliminační krok probíhá poté velmi rychle. Zkuste se zamyslet nad základními trendy v periodické tabulce a jak by ovlivňovali rychlost adičního kroku. Vaše odpověď by měla popisovat dva základní efekty.**

V úkolu 1 jsme ukázali, že *p*-nitrofluorbenzen bude reagovat s nukleofilem mechanismem S_NAr -AE. Tento typ reakce je opět regioselektivní.

- 4) Na základě rezonančních struktur intermediátů substituce rozhodněte, zda obdobně bude reakce probíhat i u regioizomerů *p*-nitrofluorbenzenu; *o*-nitrofluorbenzenu a *m*-nitrofluorbenzenu. Svá rozhodnutí zdůvodněte.**

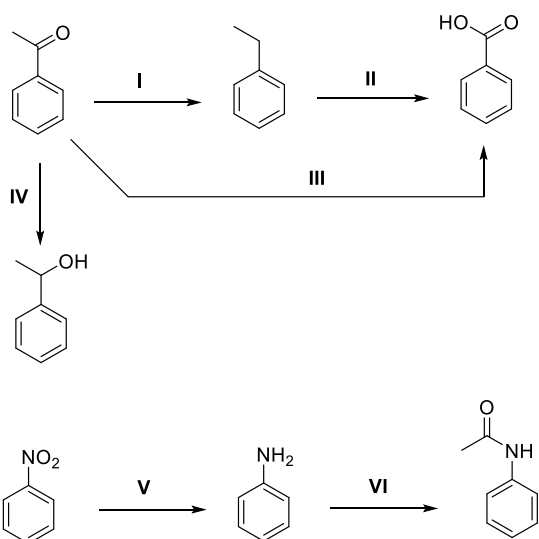
Nakreslením reakčních meziproduktů lze určit, do které polohy bude substituce probíhat, pokud existuje více možností, případně i to, zda k substituci vůbec dojde, jak jste právě viděli. Pokud po vás v této úloze či v dalších kolech budeme chtít nakreslení takovýchto meziproduktů, vždy očekáváme jejich rezonanční strukturu, v níž je záporný náboj lokalizován na elektronakceptorní skupině (v tomto případě nitroskupina, ale může jí být i například nitrilová, sulfonová nebo karboxylová skupina).

- 5) U následujících reakcí nakreslete struktury hlavních produktů B, C a D. Pro každou reakci také nakreslete stabilizovaný reakční intermediát (u druhé a třetí reakce vám tyto intermediáty pomohou rozhodnout, do které polohy substituce půjde). U druhé reakce probíhá nukleofilní substituce do druhého stupně, nakreslete reakční intermediát pouze první substituce.**



Kromě reakcí přímo na jádře je lze provádět i na samotných substituentech, a to hlavně reakce redoxní.

- 6) Sestavte správné dvojice činidla a reakce I-VI. Pozn.: Vypsaná oxidační činidla jsou si chemicky velmi podobná a mohou být použita ekvivalentně.



Možná oxidační činidla: $[K_2Cr_2O_7/H^+]$, $[KMnO_4/H^+]$; Možná redukční činidla: $[N_2H_4/KOH]$, $[Zn/HCl]$, $[NaBH_4]$; Ostatní činidla: $[Ac_2O]$ (acetanhydrid)

Výše zmíněné reakce lze použít pro zavádění skupin, které jinak může být obtížné na aromatický kruh zavést. V předchozí úloze jsme si ukázali, že při alkylatione aromátu 1-chlorpropanem dostaneme směs produktů. Nyní ale dokážeme toto omezení alkylatione obejít.

- 7) Jak byste z benzenu připravili pouze propylbenzen? Budete potřebovat sekvenci dvou reakcí.

Reakce na postranních skupinách se dají také dobře využít při retrosyntetických úvahách, jak je tomu v následující otázce. Pro potřeby otázky (a všech dalších podobných otázek v následujících kolech) uvažujte, že pokud při elektrofilní substituci mohou vznikat dva různé produkty (*o*- nebo *p*- produkt), tak je můžete separovat a získat jenom ten, který potřebujete dál v syntéze.



- 8) Napište, jak byste pomocí dosud zmíněných reakcí připravili z benzenu 3-chlorbenzoovou kyselinu a 4-chlorbenzoovou kyselinu. Jako reakce vám budou stačit elektrofilní substituce a oxidace vedlejšího řetězce, je ale důležité se zamyslet nad pořadím reakčních kroků.



Úloha 3 Heterocykly

3 body

Ačkoli se základní kurzy organické chemie často omezují pouze na aromatické uhlovodíky, aromatické heterocyklické sloučeniny hrají velice významnou roli jak v přírodě, tak v syntetické chemii! Jejich chemie je ale značně složitější a je často velmi specifická pro daný heterocyklus. Podobně jako substituenty na benzenu, heteroatomy u heterocyklů mění rozložení elektronové hustoty na jádře, což opět vede ke specifické reaktivitě daného jádra.

Pojďme se alespoň podívat na základní zákonitosti a využijme znalosti z úloh 1 a 2.

1) **Nakreslete struktury následujících heterocyklů: pyrrol, furan, thiofen, pyridin, tetrahydrofuran (THF), oxiran, pyrimidin, 4H-pyran, imidazol.**

2) **Seřadte následující sloučeniny podle míry jejich aromatického charakteru: benzen, pyrrol, thiofen, furan.**

Pojďme si ještě procvičit kreslení rezonančních struktur. Stejně jako u arenů, tak i u heterocyklických aromatických sloučenin jde o velmi užitečný nástroj, který nám pomůže předpovědět reaktivitu a regioselektivitu vybraných reakcí.

3) **Do následujícího schématu rezonančních struktur pyrrolu doplňte náboje a zahnuté šipky reprezentující pohyb elektronových párů. Postupujte zleva doprava.**

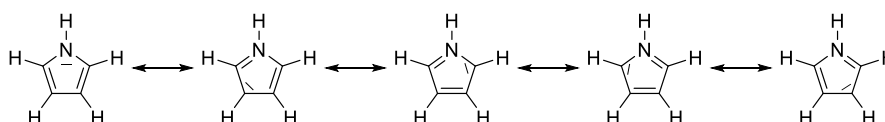
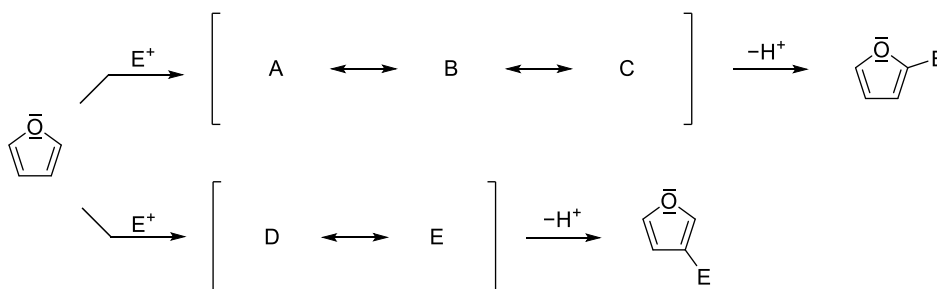


Schéma níže reprezentuje elektrofilní aromatickou substituci obecného elektrofilu E^+ s furanem do prvního stupně. Vidíme, že tato reakce může probíhat jak na pozicích 2/5, tak pozicích 3/4 (heteroatom má číslo 1). Přesto je jedna z možností výrazně preferenční, a to platí nejen pro furan, ale i pyrrol a thiofen.

4) **Doplňte rezonanční struktury A-E do následujícího schématu a rozhodněte, která z cest bude preferenční a proč?**



Některé aromatické heterocykly mohou reagovat mechanismem S_NAr-AE (viz předchozí úloha), aniž by nesly elektronakceptorní substituenty. Mezi deaktivovanými jádry aromatických uhlovodíků, jako je např. 1-chlor-2-nitrobenzen, a aromatickými heterocykly, jako je 2-chlorpyridin (pozice 1 zde náleží heteroatomu), existuje jistá analogie. Elektronové efekty dusíku v pyridinu jsou obdobné těm u nitroskupiny.

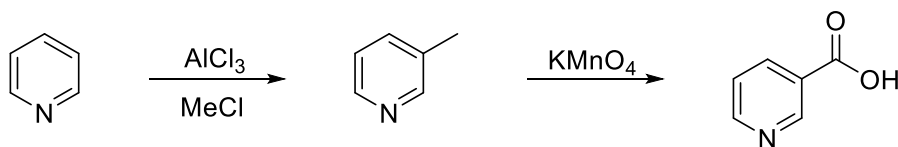
5) **Nakreslete a) produkt reakce 2-chlorpyridinu s methoxidem sodným; b) rezonanční strukturu intermediátu vzniklého po adici nukleofilu, která nejvíce přispívá k jeho stabilizaci (záporný náboj je lokalizován na dusíku).**

Heterocyklické sloučeniny jsou všude kolem nás. Kromě syntetické organické chemie hrají významnou roli i v přírodě. Jsou nedílnou součástí širokého spektra biomolekul nezbytných k fungování fyziologických procesů v našem těle. Podívejme se například na vitamíny.

Jedním z nejjednodušších vitamínů je vitamín B3. Pod tímto názvem se skrývají dvě látky, a to kyselina nikotinová (pyridin-3-karboxylová kyselina) a od ní odvozený nikotinamid (pyridin-3-karboxamid). Kdybychom chtěli připravit



kyselinu nikotinovou z pyridinu námi známými reakcemi z předchozích úloh, tak bychom mohli uvažovat následující reakční schéma:



Na základě pravidel a poznatků, se kterými jsme doposud pracovali v rámci elektrofilních aromatických substitucí, toto schéma dává smysl. Ve skutečnosti bychom však z první reakce moc produktu nedostali. To, že je jádro pyridinu deaktivované sice hraje roli, ale není to hlavní důvod proč tato reakce téměř neprobíhá.

- 6) **Jaký je hlavní důvod proč nemůžeme efektivně provádět Friedelovu–Craftsovu alkylaci na pyridinu? Uveďte rozumnou formulaci.**