

CHEMICKÉ REAKCIE V ORGANICKEJ CHÉMII

Úvod

Časopis QUARK koncom roka 2018 publikoval článok, z ktorého sa dozvedáme: „Začiatky sú v organickej chémii náročné. Študenti sa musia popasovať s názvoslovím, štruktúrou a s reakciami rôzne zložitých zlúčenín. Niet div, že mnoho študentov začne učivo memorovať – namiesto úsilia o pochopenie vzťahu medzi štruktúrou a reaktivitou sa uchýlia k naučeniu sa názvu a produktu reakcie...

Reaktivita organických zlúčenín tvorí podstatnú časť vyučovania organickej chémie na strednej škole, preto jej venujeme v predkladanej metodike značnú pozornosť. Úlohy pracovného listu sprístupňujú žiakom veľké množstvo nových pojmov, sú zamerané na prácu s textom, reakčnými schémami a chemickými rovnicami. Forma, obsah a usporiadanie úloh umožňuje žiakom samostatne (prípadne s malou pomocou učiteľa) objaviť základné pravidlá, ktorými sa reakcie organických zlúčenín riadia. Cieľom je naučiť študentov na základe analýzy vonkajších zmien rozhodnúť o type chemického deja - odlíšiť homolýzu od heterolýzy, rozpoznať substitúciu, adíciu, elimináciu, prešmyk, oxidáciu a redukciu.

Metodiku je možné zaradiť v druhom ročníku v časti úvod do organickej chémie alebo na zopakovanie učiva v štvrtom ročníku.

PRIEBEH VÝUČBY

Metodický list spracovaný na základe modelu EUR:

EVOKÁCIA (cca 10 min.):

Úvodný text má žiakov motivovať v ich snahe odhaliť pravidlá chemických premien v organickej chémii, ktoré im pomôžu pochopiť tieto deje bez zbytočného memorovania.

Časopis QUARK koncom roka 2018 publikoval článok, z ktorého sa dozvedáme: „...Vedci z IBM Research vo švajčiarskom Zürichu vyvinuli program, ktorý dokáže predpovedať produkty reakcií z reaktantov, ktoré sami nakreslíte. Program na báze umelej inteligencie vedci navrhli podobne, ako funguje umelá neurónová sieť Google na preklad jazykov. Štúdium organickej chémie je veľmi podobné učeniu sa cudzieho jazyka, keďže organická chémia obsahuje veľa univerzálnych pravidiel...”

...a práve spomínaným pravidlám sa budeme venovať v úlohách tohto pracovného listu. Prajem vám veľa zábavy.

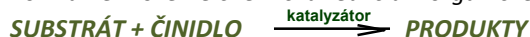
Úvodná úloha 1 je zameraná na opakovanie ale aj zhrnutie dôležitých poznatkov, ktoré žiak bude využívať pri riešení úloh. Pojmy sa týkajú väzbovosti atómov a typov väzieb v organických molekulách. Pohľad do štruktúry molekúl pomáha žiakovi objaviť súvis medzi typom väzby, spôsobmi jej štiepenia a následne reaktivitou uhlíkovodíkov a ich derivátov.

Riešenie úlohy 1: Doplňte nasledujúci text.

Molekuly organických zlúčenín tvoria predovšetkým atómy dvoch prvkov **uhlíka** a **vodíka**, ktoré sú viazané **kovalentnými** väzbami. Z pohľadu rozdielu elektronegativít ide o väzby **nepolárne**. Okrem nich tvorí uhlík v organických zlúčeninách aj väzby s atómami iných prvkov ako sú (uved' aspoň dva ďalšie) **O, N, S, halogény**. Tieto väzby sú tiež **kovalentné**, avšak rozdiel elektronegativít ich radí medzi väzby **polárne**. Z ďalších typov chemických väzieb nachádzame v molekulách organických zlúčenín aj väzby **iónové** alebo **medzimolekulové sily**. Pribeh chemickej reakcie je potom podmienený **typom** chemických väzieb v reaktantoch.

V nasledujúcej úlohe nasmerujeme žiakovo bádanie od štruktúry molekúl a od väzieb k zápisom chemických reakcií v organickej chémii. Žiak má byť schopný správne používať pojmy ako substrát, činidlo a katalyzátor. Očakávame, že tieto pojmy vie svojimi slovami opísať a charakterizovať z pohľadu ich vlastností a správania sa počas chemickej reakcie. Nasledujúca úloha ponúka žiakovi popis vlastností týchto látok a úlohou žiaka je priradiť k nim správny pojem.

Riešenie úlohy 2: Formálne môžeme chemickú reakciu v organickej chémii zapísať:



Priradte pojmom SUBSTRÁT(S), ČINIDLO(Č), KATALYZÁTOR(K) v zápise chemickej reakcie ich správny obsah.

- | | |
|---|--------------------|
| A. reaktant, zlúčenina štruktúrne zložitejšia, zvyčajne väčšia | ... S |
| B. reaktant, zlúčenina menšia, jednoduchšia, často anorganického pôvodu | ... Č |
| C. východisková látka, ktorá v priebehu chemickej reakcie podlieha chemickým zmenám | ... S |
| D. látka, ktorá znižuje aktivačnú energiu reakcie | ... K |
| E. východisková látka, ktorá v priebehu chemickej reakcie reaguje s rôznymi látkami rovnakým spôsobom | ... Č |
| F. rozhoduje o spôsobe zániku chemickej väzby v substráte | ... Č |
| G. látka, ktorá ovplyvňuje štiepenie väzby v činidle | ... K |

UVEDOMENIE SI VÝZNAMU (CCA 30 MIN.):

V hlavnej časti návrhu metodiky využijeme bádateľskú metódu na skúmanie spôsobu ako sa štiepia väzby v činidle a akú zmenu následne vyvolávajú na substráte.

V úlohe 3 sa zameriame nielen na štiepenie väzieb v molekulách činidiel, ale aj na typy častíc, ktoré pri štiepení vznikajú.

Riešenie úlohy 3: Nasledujúce schémy popisujú väzbové zmeny pri chemickej reakcii. Vytvorte správne dvojice.



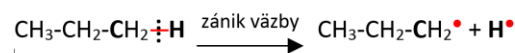
- | | |
|--|---|
| A) $A-B \longrightarrow A^\bullet + B^\bullet$ | 1) radikály |
| B) $A-B \longrightarrow A^+ + B^-$ | 2) elektrofilná častica/elektrofil/elektrofilné činidlo |
| C) A^\bullet, B^\bullet | 3) heterolýza/asymetrické štiepenie |
| D) A^+, B^- | 4) nukleofilná častica/nukleofil/nukleofilné činidlo |
| E) A^+ | 5) homolýza/symetrické štiepenie |
| F) $ B^-$ | 6) ióny/katióny a anióny |

Správne riešenie: **A5, B3, C1, D6, E2, F4**

Kým v predchádzajúcej úlohe žiak vytváral správne dvojice pojmov – čo nie je náročná úloha, v nasledujúcej úlohe ho navádzame k tomu, aby svoje tvrdenia podložil argumentmi. Bude objavovať dôvod, prečo sa niektorá väzba štiepi na radikály, zatiaľ čo iná na ióny. V praxi sa stretávame s tým, že žiakom robí problém porozumieť, prečo sa nespárený elektrón označuje bodkou a pri heterolytickom štiepení sa symbol bodky neobjavuje.

Riešenie úlohy 4: Pozorne si prezrite štruktúru molekúl organických zlúčenín. Dopĺňaním chýbajúcich údajov postupne vyvodte závery o spôsobe zániku chemickej väzby počas chemickej reakcie vo vzorových príkladoch.

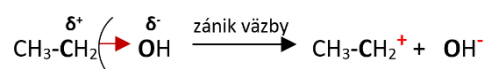
Príklad 1:



Homolýzu vyvolávajú **homolytické (R[•])** činidlá.

$$X(\text{C}) = 2,5 < X(\text{H}) = 2,2 \longrightarrow \Delta X = 0,3$$

- ✓ väzba je **nepolárna** kovalentná
- ✓ zanikne **homolyticky** – každý z atómov viazaných kovalentnou väzbou si ponechá jeden elektrón
- ✓ produkty sú radikály, veľmi reaktívne častice obsahujúce **1 nespárený** elektrón
- ✓ reakcie prebiehajú najčastejšie účinkom **UV, tepla**

Príklad 2:

Heterolýzu vyvolávajú **elektrofilné (E⁺)** alebo **nukleofilné (Nu⁻)** činidlá.

$$X(\text{C}) = 2,5 < X(\text{O}) = 3,5 \Rightarrow \Delta X = 1,0$$


- ✓ väzba je **polárna** kovalentná
- ✓ zanikne **heterolyticky** – celý väzbový elektrónový pár ostane atómu prvku s vyššou elektronegativitou
- ✓ produkty sú **ióny**.
- ✓ na uhlíku väzby C-O je centrum **nukleofilných** reakcií.

Pri riešení nasledujúcej úlohy si majú žiaci uvedomiť polaritu väzby označenej šípkou a na základe toho odvodiť, ako sa bude štiepiť. Žiak využíva poznatky získané v predchádzajúcej úlohe.

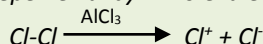
Riešenie úlohy 5. Rozhodnite a vysvetlite ako môžu zaniknúť vyznačené chemické väzby. Dej zapíšte reakčnou schémou.

- a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\delta^-}{\text{N}}\text{H}_2$ **heterolyticky, väzba je polárna** $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2^+ + \text{NH}_2^-$
- b) $\text{Cl}-\text{Cl}$ **homolyticky, väzba je nepolárna** $\text{Cl}-\text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$

Aby žiaci nezískali mylný dojem, že všetky nepolárne väzby sa vždy štiepia homolyticky, uvádzame im príklad, ako Lewisove kyseliny štiepia molekulu halogénu na ióny. V tomto momente nie je potrebné žiakom vysvetľovať celý mechanizmus pôsobenia Lewisových kyselín. Stačí, ak si žiak uvedomí, že vhodným katalyzátorom vieme ovplyvniť typické štiepenie chemickej väzby.

 **Heterolýza je možná aj u väzieb nepolárnych. V takýchto prípadoch nie je katalyzátorom svetlo, teplo, kov ale látka schopná prijať voľný elektrónový pár. Napríklad pre rozštiepenie väzby v molekule Cl₂ sa používa AlCl₃.**

Takéto látky (AlCl₃, BF₃, FeBr₃) nazývame Lewisové kyseliny.



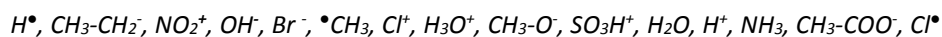
Nasledujúca úloha je zameraná na prehĺbenie schopnosti žiakov systematicky určovať a opísať typ reakcie z pohľadu štiepenia chemickej väzby. S týmto cieľom sme do pracovného listu zaradili úlohu, ktorej reakčné schémy jasne ukazujú aký spôsob štiepenia chemickej väzby vyvolávajú na substráte použité činidlá. Úlohou žiaka je analyzovať druh použitého činidla (radikál, ión), ako aj vznikajúcu časticu na strane produktov. Na základe zistení a vedomostí z predošlých úloh určí typ reakcie.

Riešenie úlohy 6: Pri ktorých dejoch dochádza k homolýze a pri ktorých k heterolýze?

- a) $\text{Br}^\bullet + \text{H}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}-\text{Br} + \bullet\text{CH}_3$ **homolýza**
- b) $\text{NO}_2^+ + \text{C}_6\text{H}_5-\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$ **heterolýza**
- c) $\bullet\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{CH}_3-\text{Cl}$ **homolýza**
- d) $\text{OH}^- + \text{CH}_3-\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3-\text{OH} + \text{Br}^-$ **heterolýza**

V predchádzajúcej úlohe sme nasmerovali žiakovu pozornosť na činidlo ako látku, ktorá vyvoláva zmenu na substráte. Podľa charakteru tejto zmeny vie určiť, či ide o heterolýzu alebo homolýzu. Aby žiak vedel správne určovať základné typy reakcií z pohľadu zmeny na substráte, musí vedieť rozlišovať radikál, elektrofilné aj nukleofilné činidlo. V nasledujúcej úlohe ponúkame súbor bežných činidiel, s ktorými sa žiak bude stretávať pri štúdiu chemických vlastností a reaktivity uhlíkovodíkov a ich radikálov.

Riešenie úlohy 7: Rozdeľ nasledujúce častice na elektrofilné, nukleofilné a radikálové.



Elektrofilné častice: **NO₂⁺, Cl⁺, H₃O⁺, SO₃H⁺, H⁺**

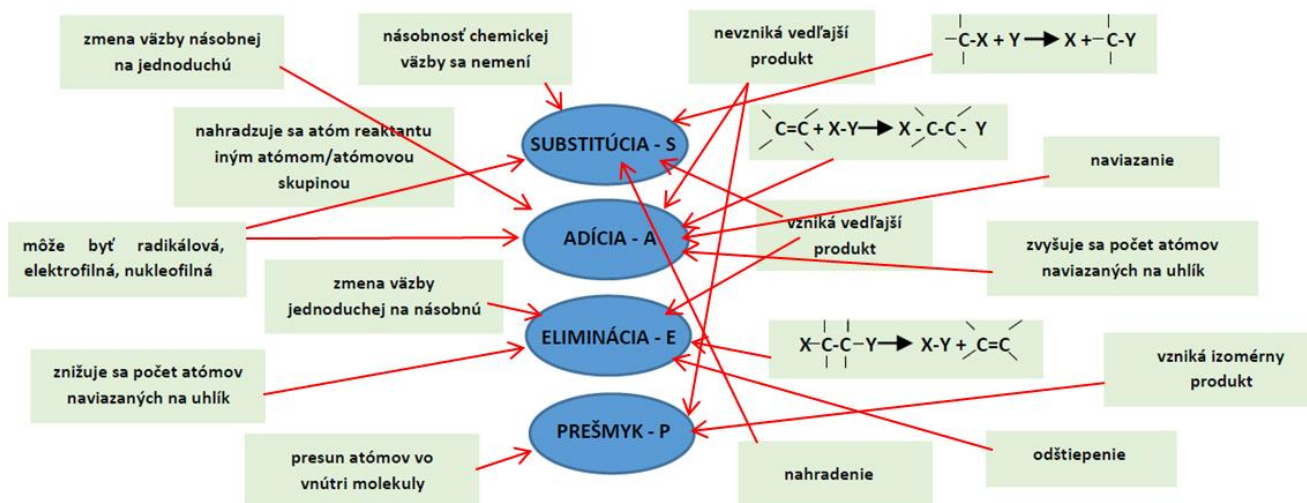
Nukleofilné častice: ... $\text{CH}_3\text{-CH}_2^-$, OH^- , Br^- , $\text{CH}_3\text{-O}^-$, H_2O , NH_3 , $\text{CH}_3\text{-COO}^-$

Radikály: H^\bullet , $^\bullet\text{CH}_3$, Cl^\bullet

Aby žiak vedel spoľahlivo rozlišovať substitúciu, adíciu, elimináciu a prešmyk na základe zápisu chemickej reakcie reakčnou schémou alebo rovnicou, je nevyhnutné aby poznal základné črty, ktorými sa odlišujú. V nasledujúcej schéme žiak priradzuje k názvu chemickej reakcie jej opis, charakteristiku alebo všeobecnú schému chemického deja. Cieľom tejto úlohy je, aby žiak vedel samostatne popísať znaky, podľa ktorých identifikuje ten či onen typ reakcie. Úloha upriamuje pozornosť žiaka na analýzu zmien chemických väzieb reaktantov a im odpovedajúcim zmenám väzbovosti atómov, na vznikajúci či nevznikajúci vedľajší produkt reakcie, na presuny atómov vrámci tej istej molekuly reaktantu. V bunkách schémy nasledujúcej úlohy sa nachádzajú aj pojmy ako nahradenie, naviazanie, odštiepenie, ktoré reprezentujú synonymá pojmov označujúcich jednotlivé typy chemických reakcií. Výsledkom analýzy bude schopnosť žiaka správne porozumieť obsahu a vedieť používať pojmy substitúcia, adícia, eliminácia a prešmyk.

Po vyriešení úlohy 8 žiak získa komplexný pohľad na základné typy reakcií, ktorých priebeh je v bunkách schémy opísaný z rôznych pohľadov.

Riešenie úlohy 8: Uprostred schémy sú zapísané štyri základné typy chemických reakcií v organickej chémii. Prirad' k nim pojmy a charakteristiky, ktoré ich definujú/popisujú.



Nasledujúca úloha ponúka žiakovi reakčné schémy, s ktorými sa ešte stretne neskôr (v téme uhľovodíky). Napriek tomu, že o reaktantoch a produktoch ako organických látkach ešte veľa nevie, môže už využiť vedomosti z predchádzajúcej úlohy 8. Aby mohol žiak určiť typ reakcie zapísanej schémou, musí porovnať väzby v reaktantoch a produktoch, zistiť, či vzniká vedľajší produkt, či dochádza vnútri molekuly k presunu atómov. Aby sme mu túto náročnú úlohu uľahčili, pripravili sme mu tabuľku, do ktorej svoje pozorovania môže zapísať a na základe toho určiť typ chemickej reakcie. Žiakovi tak dáme návod, ako postupovať pri riešení podobných úloh.

Riešenie úlohy 9: V nasledujúcich chemických reakciách porovnajte štruktúru reaktantu a produktu z pohľadu zmien násobnosti chemickej väzby, presunu atómov vnútri molekuly, vzniku vedľajšieho produktu a rozhodnite o type chemického deja. Svoje pozorovanie vpište do pripravenej tabuľky.


- $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Pt}} \text{CH}_3 - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3 - \text{HC} = \text{O}$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{UV}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl} + \text{HCl}$
- $\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br} \xrightarrow{\text{KOH, etanol}} \text{CH} \equiv \text{CH} + 2\text{HBr}$

CHR	zmena násobnosti chemickej väzby nárast ↑/ pokles ↓/bez zmeny ∅	vedľajší produkt vzniká / nevzniká	presun atómov vnútri molekuly áno / nie	typ reakcie
a)	pokles	nevzniká	nie	adícia
b)	bez zmeny	nevzniká	áno	prešmyk
c)	bez zmeny	vzniká	nie	substitúcia
d)	nárast	vzniká	nie	eliminácia

Nasledujúce dve úlohy – záver našich bádateľských aktivít – tvoria úlohy zamerané na osobitné pomenovania pre substitúcie, adície a eliminácie, ktoré sa v organickej chémii často používajú. Tým, že žiak rieši konkrétne úlohy, osvojí si tieto pojmy oveľa ľahšie.

Riešenie úlohy 10: Zakrúžkovaním vhodnej možnosti urč typ každej z nasledujúcich reakcií (S, A, E, P) a priradiť im pojem charakterizujúci zmenu, ku ktorej v priebehu chemickej reakcie došlo (hydrogenácia, dehydrogenácia, hydratácia, dehydratácia, chlorácia, dechlorácia, hydrogenbromácia, dehydrogenbromácia).

- a) $\text{CH}_3 - \text{Br} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{CH}_3 - \text{OH} + \text{HBr}$ ☒ A ☐ E ☐ P...**hydratácia**.....
- b) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_3$ S ☒ A ☐ E ☐ P...**hydrogénbromácia**...
- c) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ S A ☒ E ☐ P...**dehydratácia**...
- d) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{UV}} \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$ ☒ S ☐ A ☐ E ☐ P...**chlorácia**..
- e) $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ S ☒ A ☐ E ☐ P...**hydrogenácia**....
- f) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Pt}, t} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2$ S A ☒ E ☐ P...**dehydrogenácia**..

 Veľmi dôležité sú v organickej chémii aj redoxné reakcie. Ich podstata je iná ako u anorganických zlúčenín. **Oxidovať** organickú zlúčeninu môžeme napríklad naviazaním kyslíka – **oxygenácia** alebo odštiepením vodíka – **dehydrogenácia**. Keďže **redukciu** chápeme ako opak oxidácie, môžeme uskutočniť redukciu organických zlúčenín naviazaním vodíka – **hydrogenácia**, respektíve odštiepením kyslíka – **deoxygenácia**.

Riešenie úlohy 11: Rozhodnite, ktoré z nasledujúcich dejov sú redukcie a ktoré oxidácie.

- a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{kat}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$...**oxidácia/oxygenácia**.....
- b) $\text{CH}_3 - \text{HC} = \text{O} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4, \text{H}^+} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$...**redukcia/hydrogenácia**..
- c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3 - \text{HC} = \text{O}$... **oxidácia/dehydrogenácia**..

Odporúčame pri riešení úlohy 11 upriamiť pozornosť žiaka v úlohe a) na fakt, že ide o zlučovanie s kyslíkom, pričom chemické väzby sa nemenia. V úlohe b) a c) si môžu žiaci jednoducho spočítať počet atómov vodíka na oboch stranách chemickej rovnice, a tak dospieť k záverom o odštiepení alebo naviazaní vodíka. Ďalšou pomôckou môže byť analýza chemických väzieb na strane reaktantov a produktov, ktorá im prezradí, či ide o adíciu alebo elimináciu.

Poznámka:

Pre korektnosť zápisov chemických reakcií v úlohách 9 – 11 uvádzame aj reakčné podmienky. V tejto fáze výučby organickej chémie poslúžia pre žiakov 2. ročníka iba ako informácia. Žiaci sa s nimi budú podrobnejšie oboznamovať postupne. Žiak

štvrtého ročníka, maturant z chémie, vie ich použitie zdôvodniť už v širších súvislostiach (napr. v súvislosti s reakčným mechanizmom, typom reakcií...).

REFLEXIA (CCA 5 MIN.):

Riešenie úlohy 12: Na záver odpovedzte na otázky a získajte spätnú väzbu o vedomostiach a zručnostiach, ktoré ste riešením pracovného listu nadobudli. Vyplňte sebahodnotiacu kartu.

	samostatne	s malou pomocou	s výraznou pomocou
Viem rozlíšiť substrát, činidlo a katalyzátor v organických reakciách/schémach.			
Viem rozlíšiť na základe chemickej rovnice, či činidlo je elektrofilné, nukleofilné alebo radikálové.			
Viem rozlíšiť homolytické štiepenie (homolýzu) a heterolytické štiepenie (heterolýzu) na základe napísanej schémy.			
Viem uviesť základné rozdiely medzi homolýzou a heterolýzou.			
Viem predpokladať, ako zaniknú väzby na základe typu väzby v molekule.			
Viem určiť elektrofilné, nukleofilné a radikálové činidlo.			
Viem opísať znaky základných typov reakcií – adícia, eliminácia, substitúcia a prešmyk.			
Viem určiť typ reakcie na základe porovnania štruktúry reaktantu a produktu z pohľadu zmien násobnosti chemickej väzby, presunu atómov vnútri molekuly a vzniku vedľajšieho produktu.			
Viem určiť typ reakcie – hydrogenácia, dehydrogenácia, hydratácia, dehydratácia, chlorácia, dechlorácia, hydrogenbromácia, dehydrogenbromácia – na základe napísaného deja.			
Viem rozhodnúť, ktoré z napísaných dejov sú redukcie a ktoré oxidácie.			

POSTREHY A ZISTENIA Z VÝUČBY

Zhrnúť najdôležitejšie postrehy a zistenia z overovania metodiky.

ALTERNATÍVY METODIKY

NEPOVINNÉ POLE. Ak si to situácia vyžaduje, uviesť aj alternatívne postupy. Prispôsobenie metodiky pre SOŠ.

ZDROJE

Široká, J. Chémia. 3. vydanie. Bratislava: PROXIMA PRESS, 2010. ISBN 978-80-89248-35-3

Záhradník, P. Organická chémia I. 4. vydanie. Bratislava: SPN – Mladé letá, s.r.o., 2013. ISBN 978-80-10-02558-9

Kmeťová, J. Chémia. 1. vydanie. Bratislava: EXPOL PEDAGOGIKA, 2012. ISBN 978-80-8091-271-0

Silný, P. Organická chémia v otázkach a úlohách pre stredné školy I. [online]. 2014 [cit. 2017-12-28]. Dostupné z: https://cloud.edupage.org/cloud/ULOHY_z_ORGANIK.pdf?z%3A0lchZswxjFWfhYSRAK5l%2FhAaEeFuMiRf4ouVgeJrEzR3BJy5gazzRjum9lpEeue5