

# Struktura Molekul a Chemická Vazba

Slučováním atomů vznikají molekuly na základě chemické vazby. (100 atomů → 10<sup>6</sup> různých molekul)

Elektronová teorie chemické vazby: každý atom se snaží dosáhnout elektronové konfigurace vzácného plynu (Abegg 1904). Toho lze dosáhnout:

➤ *předáním elektronu - vzniknou ionty. Elektrostatické přitažlivé síly působící mezi těmito ionty vytváří **iontové vazby** Př.(NaCl)*

➤ *společným sdílením některého valenčního elektronu – oba atomy mají zcela zaplněny vnější elektronové vrstvy (Lewis 1916):*

***kovalentní vazba***

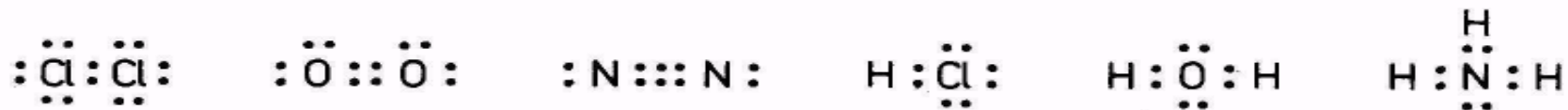
*Sdílením jednoho elektronového páru - Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>*

*dvou elektronových párů (dvojná vazba v O<sub>2</sub>)*

*tří elektronových párů (trojná vazba v N<sub>2</sub>)*

Společné sdílení elektronových párů může být i mezi různými atomy (HCl), nebo jeden atom sdílí elektronové páry s více atomy (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>).

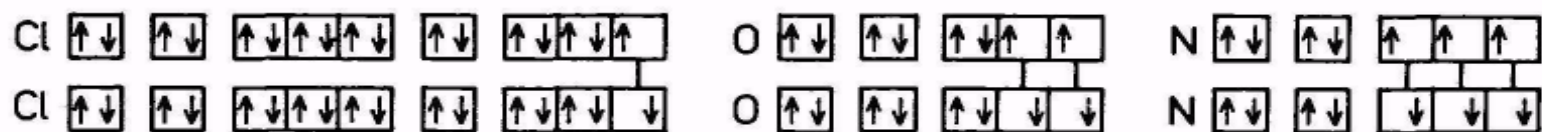
Vnější elektrony můžeme graficky znázornit tečkami rozmístěnými okolo symbolu prvku. Každá dvojice teček mezi symboly dvou atomů znamená jednu kovalentní vazbu:



Pro přehlednost - znázorníme elektronový pár čárkou:

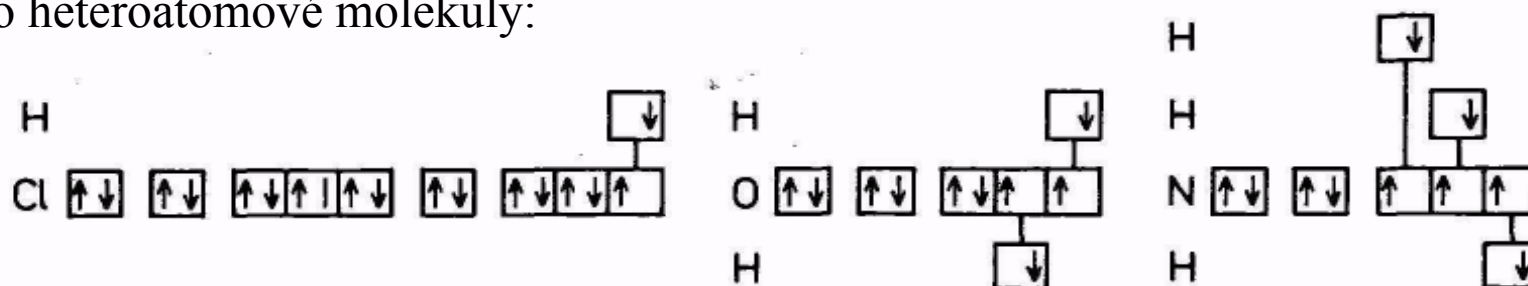


nebo:



kde čárkou spojujeme orbitály, jejichž překrytím vzniká kovalentní vazba.

Pro heteroatomové molekuly:



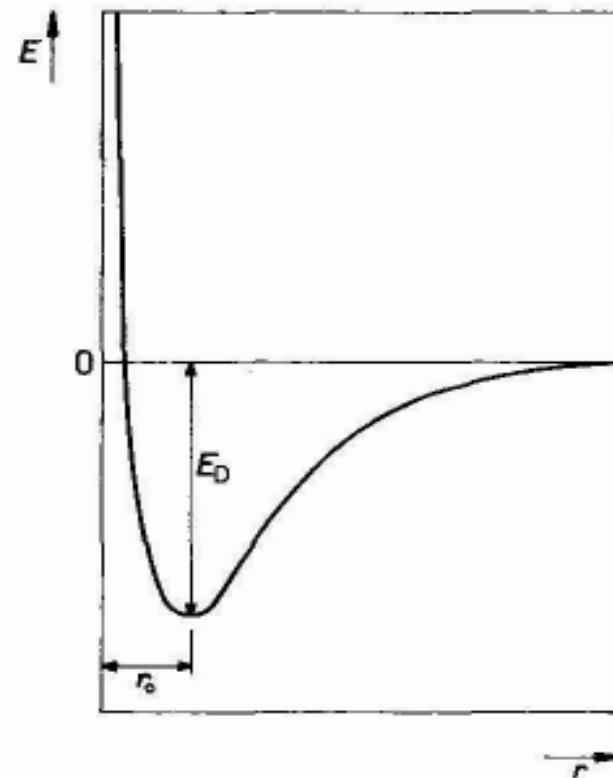
Takovýto popisný charakter však nevysvětluje podstatu chemické vazby.

## Vznik molekuly z atomů

Při přiblížení (srážka) dojde k částečnému průniku elektronových obalů. Ke vzniku molekuly se musí ještě změnit elektronová struktura valenčních vrstev.

Kompromis mezi přitažlivými a odpuzivými silami  
→ systém je v energetickém minimu.

$E_0$  - disociační (vazebná) energie  
(např. molární vazebná energie)  
 $r_0$  - délka vazby



# KOVALENTNÍ VAZBA

## MOLEKULA VODÍKU

Vznik molekuly → pro dva přibližující se atomy vodíku je třeba řešit Schrödingerovu rovnici pro různé vzdálenosti atomů.

Výsledkem je **hodnota potenciální energie** a **vlnová funkce  $\Phi$**  pro danou vzdálenost.

Přesné řešení lze provést jen pro  $H_2^+$ .

Ostatní molekulární systémy se počítají pomocí **přibližných metod**.

## Metoda valenční vazby (Heitler, London 1927)

Pro  $H_2 - 1s$  orbitaly:

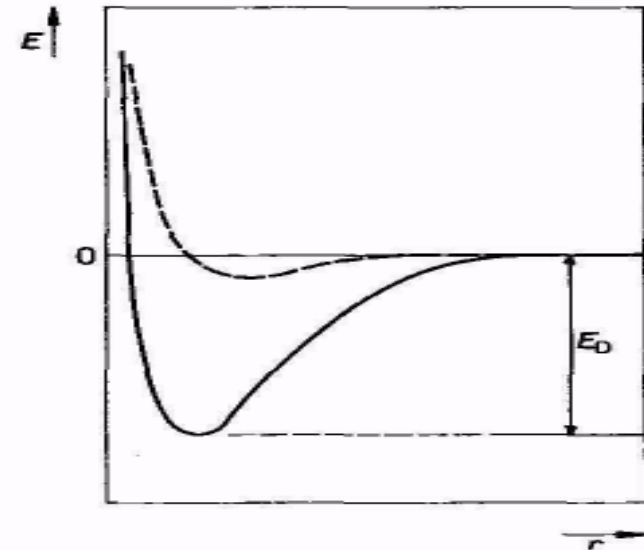
$$\Phi_{(VB)} = 1s_A(1) 1s_B(2) \pm 1s_A(2) 1s_B(1)$$

nebo obecně:

$$\Phi_{(VB)} = \psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1)$$

$\Phi_{(VB)+}$  popisuje molekulu vodíku  
v základním stavu,

$\Phi_{(VB)-}$  popisuje první  
excitovaný stav molekuly vodíku.

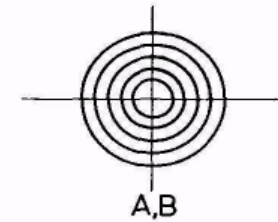
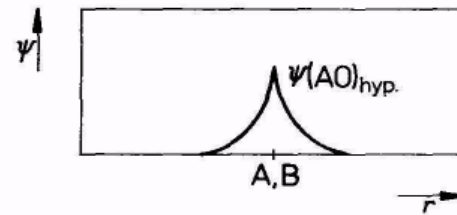


Vypočtená energie vazby  $E_d$  pro molekulu v základním stavu je poněkud menší než experimentálně zjištěná hodnota.

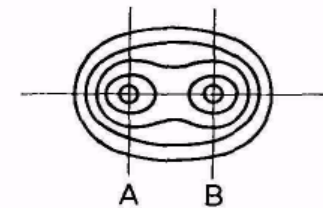
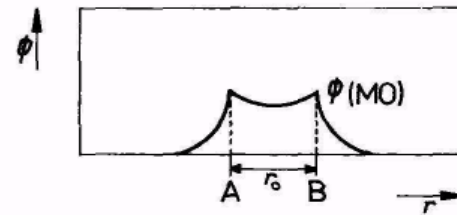
Křivka (---) odpovídá vypuštění druhého „výměnného“ členu velmi ploché minimum (velmi slabá vazba)  $\rightarrow$  nutnost zahrnutí obou členů.

# Metoda molekulových orbitalů (Mulliken, Hund 1931)

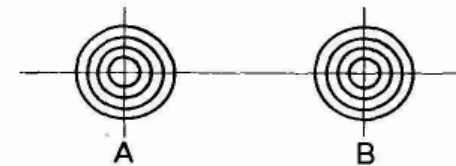
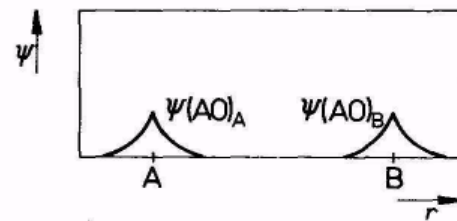
hypotetický atom



molekula



dva samotné atomy



Vlnovou funkcí popisující vazebný stav nazýváme **molekulový orbital MO** a budeme ji označovat  $\Phi_{(MO)}$ .

Je-li elektron 1 v těsné blízkosti jádra A, lze ho charakterizovat atomovým orbitalem  $\Psi_A(1)$ ; je-li v těsné blízkosti jádra B, lze ho charakterizovat atomovým orbitalem  $\Psi_B(1)$ . Chování elektronu v poli obou jader charakterizuje molekulový orbital  $\Phi(1)$ , který můžeme vyjádřit jako **lineární kombinaci atomových orbitalů (LCAO)**:

$$\Phi(1) = c_1 \psi_A(1) + c_2 \psi_B(1)$$

Ze symetrie platí  $|c_1|^2 = |c_2|^2$  a obdobně pro elektron 2.

$$\Phi(1) = \psi_A(1) \pm \psi_B(1)$$

$$\Phi(2) = \psi_A(2) \pm \psi_B(2)$$

Výsledná funkce pro oba elektrony:

$$\begin{aligned} \Phi_{(MO)} &= \Phi(1) \Phi(2) = [\psi_A(1) \pm \psi_B(1)] [\psi_A(2) \pm \psi_B(2)] = \\ &= \psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1) \end{aligned}$$



Pro  $H_2$ : 
$$\Phi_{(MO)} = 1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2) \pm 1s_A(1) 1s_B(2) \pm 1s_A(2) 1s_B(1)$$

člen  $1s_A(1) \cdot 1s_A(2)$  představuje iontovou formu  $H^-_A H^+_B$

**kovalentní příspěvek:**

$$\Phi_{\text{koval}} = 1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_A(2) 1s_B(1)$$

**a iontový příspěvek:**

$$\Phi_{\text{iont}} = 1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2)$$

Pak lze psát: 
$$\Phi = \Phi_{\text{koval}} + k\Phi_{\text{iont}}$$
 kde platí  $0 < k < 1$

Srovnáním obou metod je vidět, že  
metoda VB iontový příspěvek neuvažuje vůbec  
metoda MO ho přeceňuje.

Např. pro molekulu vodíku je  $k = 0.17$ .

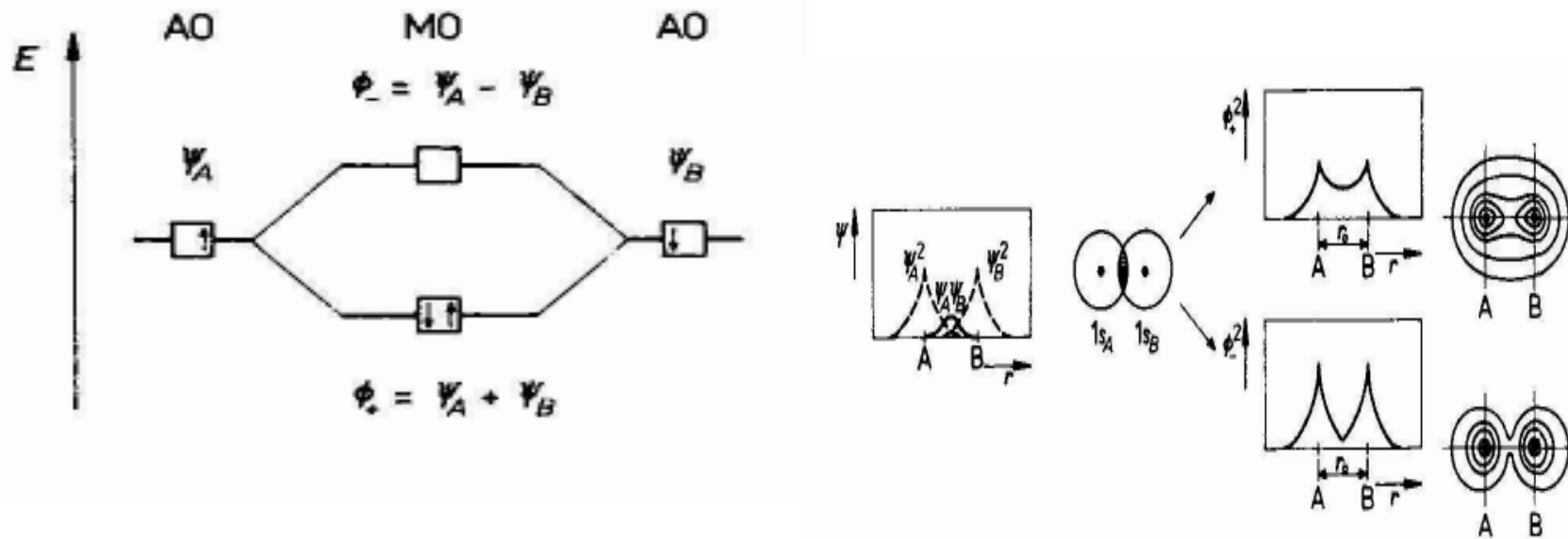
Zatím bylo použito tzv. jednoelektronového přiblížení, které spočívá v popisu chování každého elektronu v poli jader a ostatních elektronů.

$$\Phi_{(MO)} = c_1\psi_A + c_2\psi_B$$

Pro H<sub>2</sub>:  $\Phi_{(MO)\pm} = \psi_A \pm \psi_B$

Orbital  $\Phi_{(MO)+}$ , se nazývá **vazebný**,  $\Phi_{(MO)-}$  se nazývá **antivazebný**

Vznik MO z AOů lze znázornit **molekulárně-orbitalový diagramem**:



Hustota rozložení elektronů kolem obou jader:

izolované atomy

$$\rho = \rho_A + \rho_B = |\psi_A|^2 + |\psi_B|^2$$

molekula

$$\rho_{\pm} = |\Phi_{(MO)_{\pm}}|^2 = |\psi_A|^2 \pm 2\psi_A\psi_B + |\psi_B|^2$$

**překryvový integrál**

$$S = \int_V \psi_A \psi_B dV$$

Uplatní se jen  
kde je **překryv**  
**atomových orbitalů**

$S > 0 \rightarrow$  **vazebný překryv**

$S = 0 \rightarrow$  **nevazebný překryv**

$S < 0 \rightarrow$  **antivazebný překryv**

Označení vazeb (lineární molekuly)

$\sigma$ :  $s+s, s+p, p+p$

$p$  AO orientovaných ve směru spojnice jader

$\pi$ :  $p+p$

orientovaných kolmo ke spojnici jader

Antivazebné MO označujeme  $\sigma^*$  a  $\pi^*$ .

## Složitější molekuly

- část elektronů zůstává v **původních AO** (vnitřní AO)
- zbylé elektrony obsazují MO podle Pauliho vylučovacího principu spolu s Hundovým obsazovacím pravidlem – nejnižší celková energie systému.

**Řád vazby**  $\equiv$  počet elektronových párů zprostředkujících vazbu.  
U diatomik je to polovina rozdílu počtu elektronů ve vaz. a antivaz. MO.

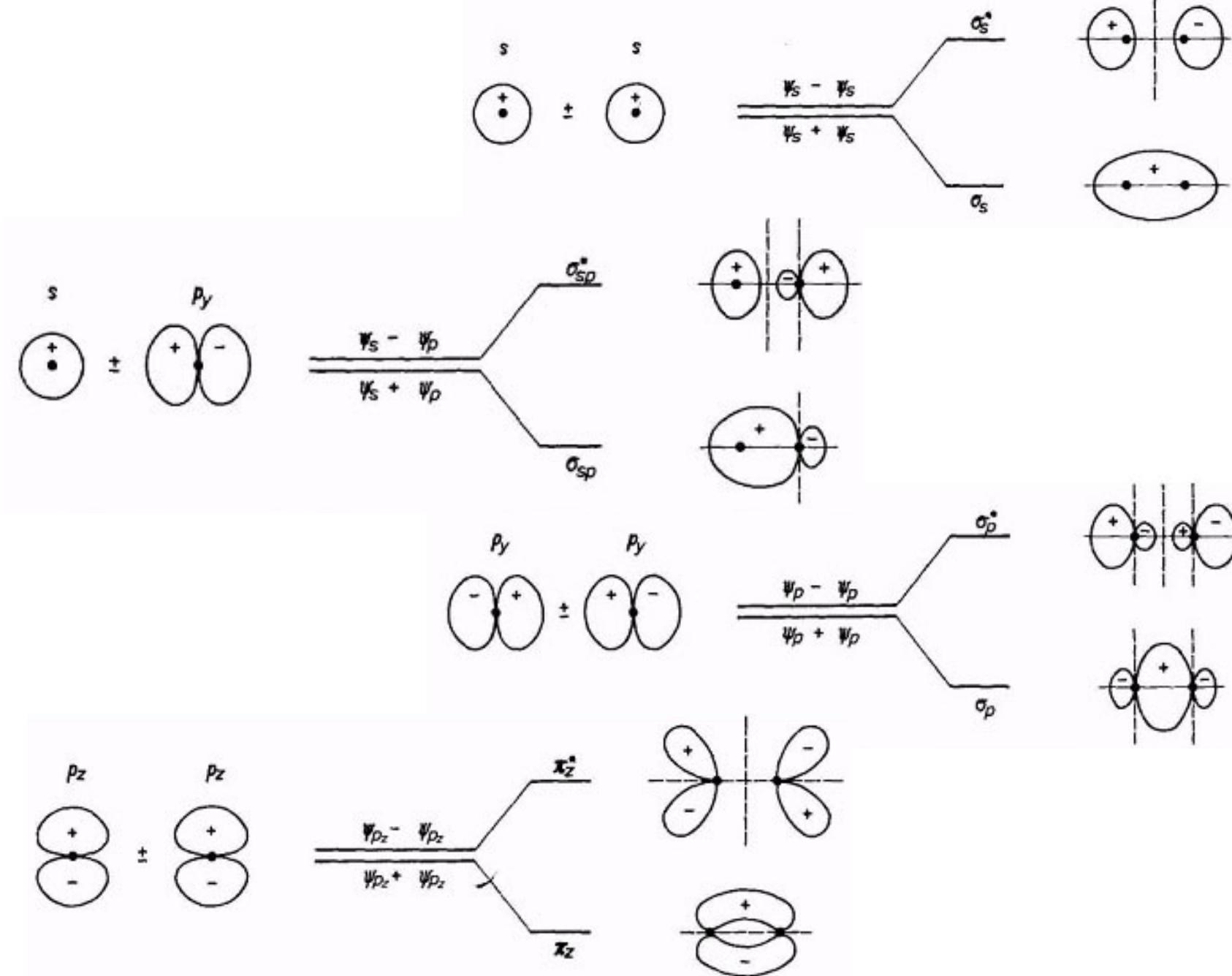
Molekuly můžeme charakterizovat i **počtem  $\sigma$  a  $\pi$  vazeb.**

*Za  $\sigma$ , resp.  $\pi$  vazbu považujeme takové obsazení vazebného  $\sigma$  nebo  $\pi$  orbitalu, které není kompenzováno obsazením odpovídajících protivazebných  $\sigma^*$  nebo  $\pi^*$  orbitalů.*

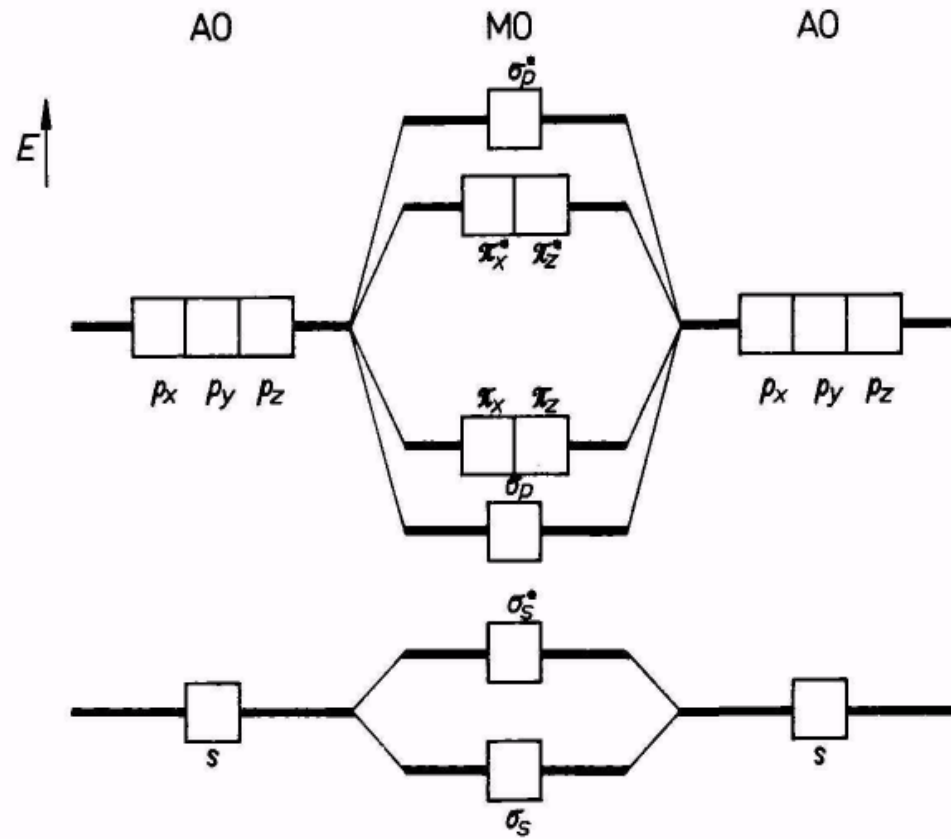
# MO vzniklé z AO

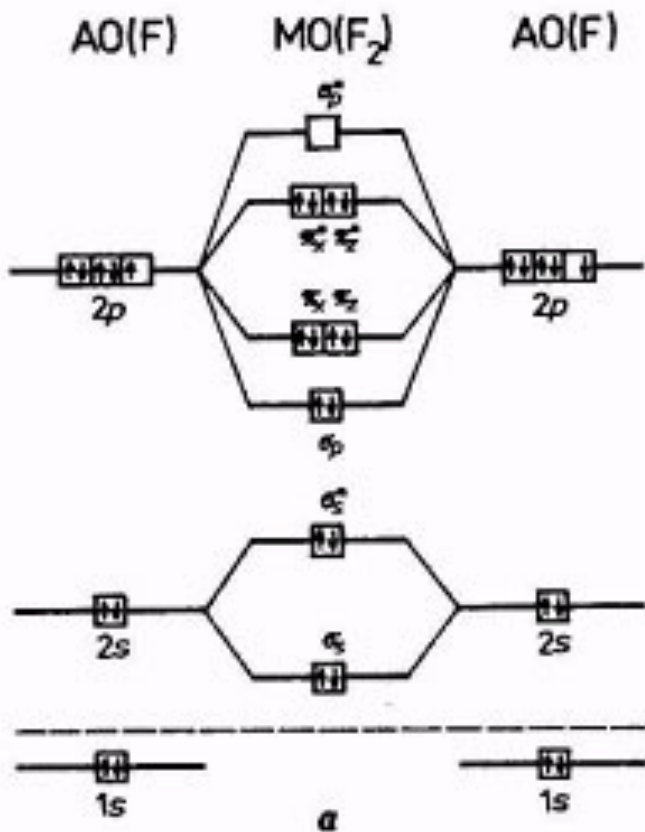
AO

MO

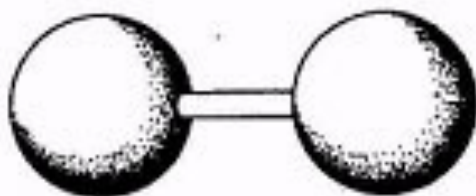
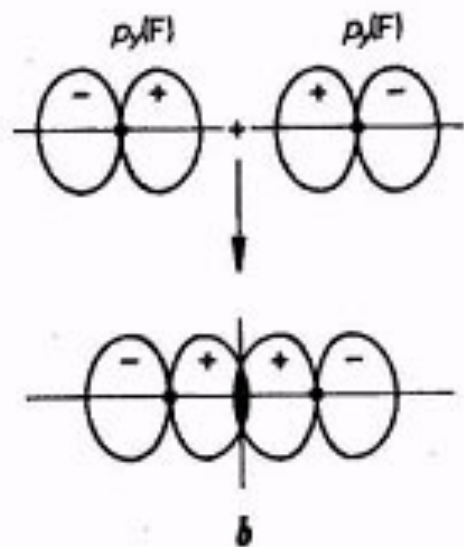


MO diagram pro diatomika typu  $N_2$ ,  $O_2$ , ...

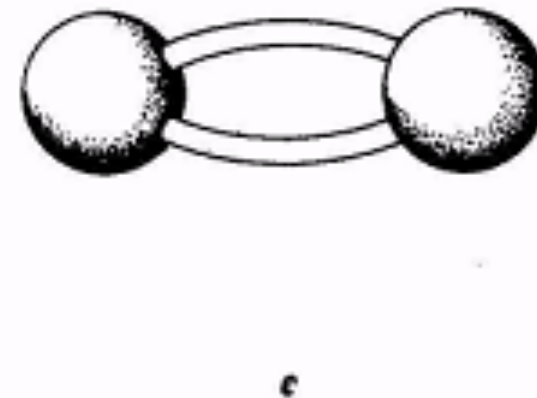
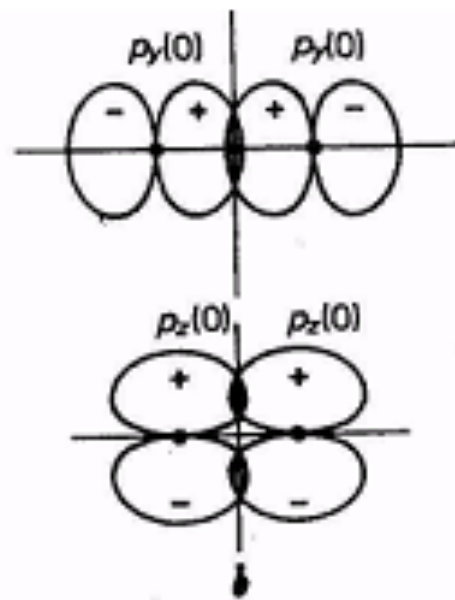
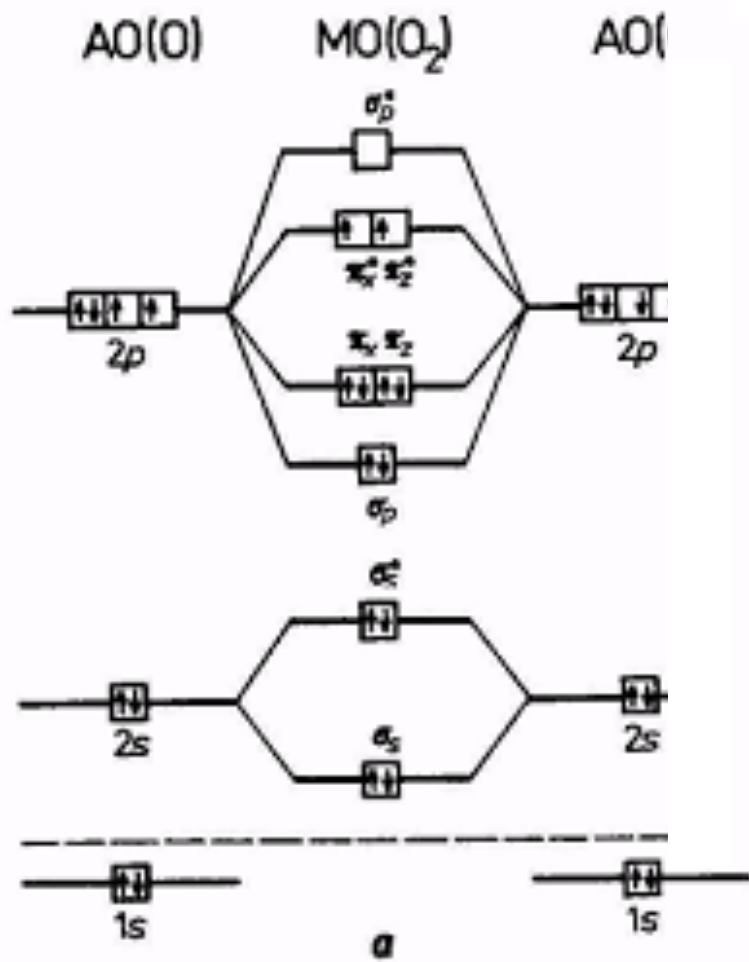




- Molekula  $F_2$  –  
 a) MO diagram  
 b) překryv AO:  $\sigma(p_y-p_y)$   
 c) kuličkový model



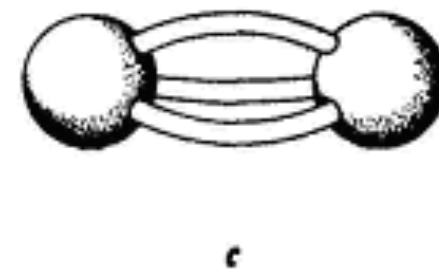
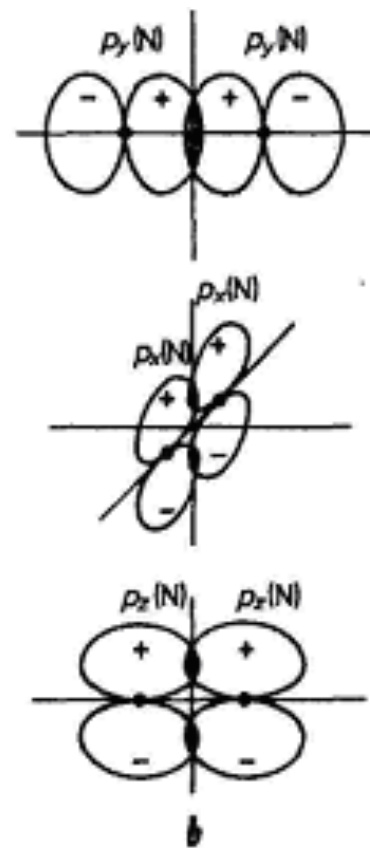
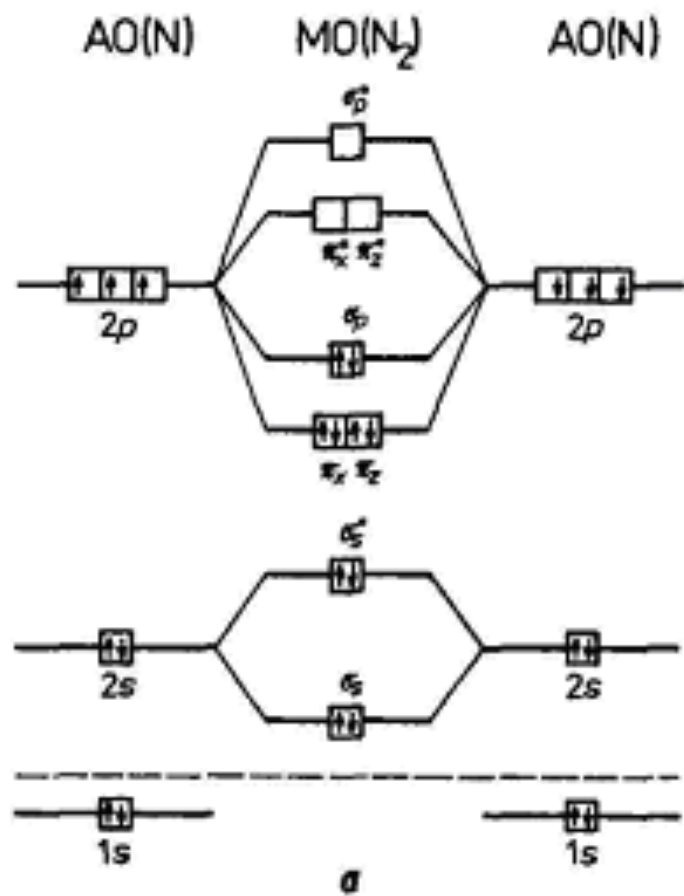
c



Molekula  $O_2$

- a) MO diagram
- b) překryv AOs
- c) kuličkový model

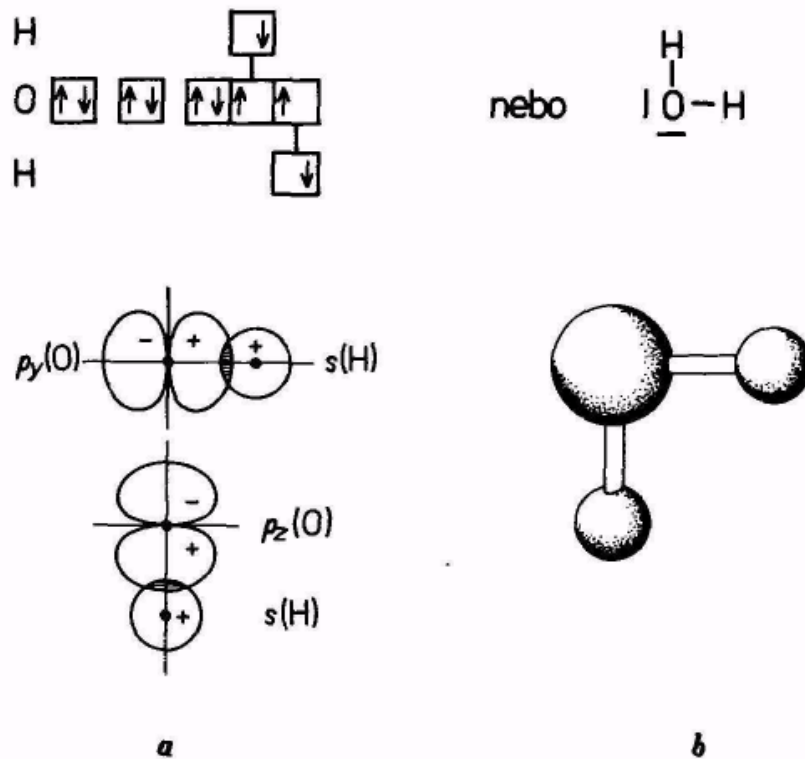




Molekula  $N_2$

- a) MO diagram
- b) překryv AOs
- c) kuličkový model

# LOKALIZOVANÉ VAZBY. HYBRIDIZACE



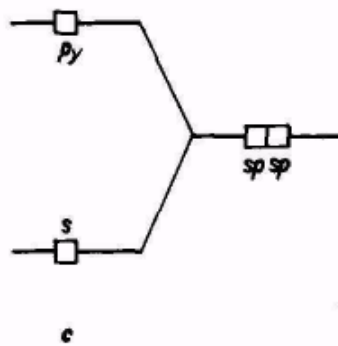
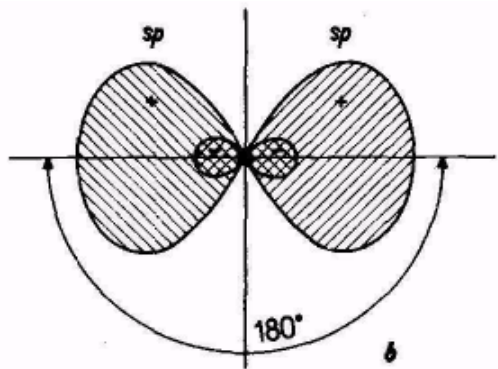
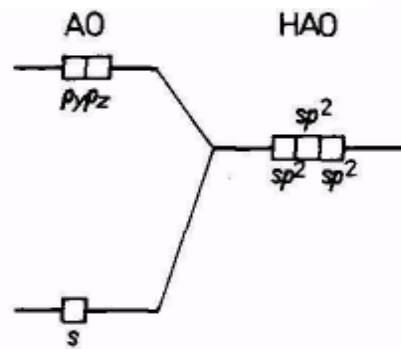
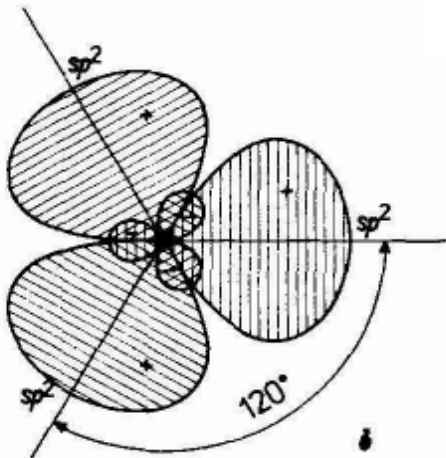
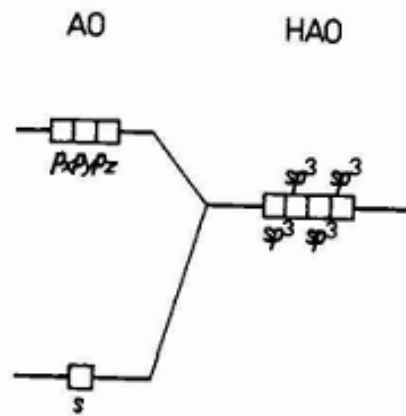
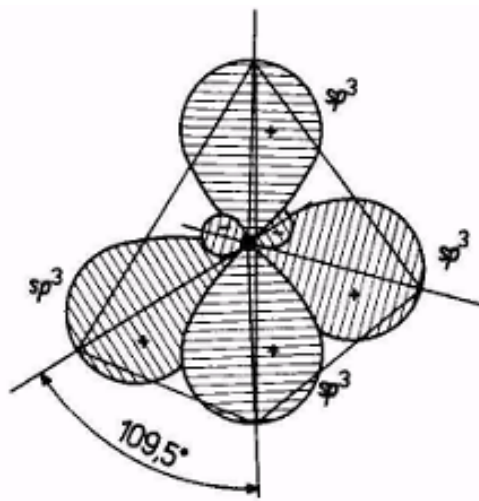
3.12 Molekula vody  $\text{H}_2\text{O}$ . a — překryv AO; b — kuličkový model

Mohou nastat tři případy:

a) Hybridizace se účastní orbital  $2s$  a tři orbitaly  $2p$  za vzniku čtyř hybridních orbitalů  $sp^3$  ( $sp^3$  hybridizace).

b) Hybridizace se účastní orbital  $2s$  a dva orbitaly  $2p$  za vzniku tří hybridních orbitalů  $sp^2$  ( $sp^2$  hybridizace). Jeden  $2p$ -AO zůstane v atomu beze změny.

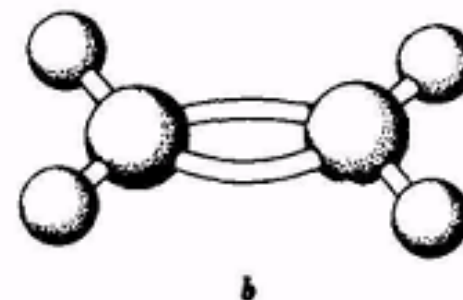
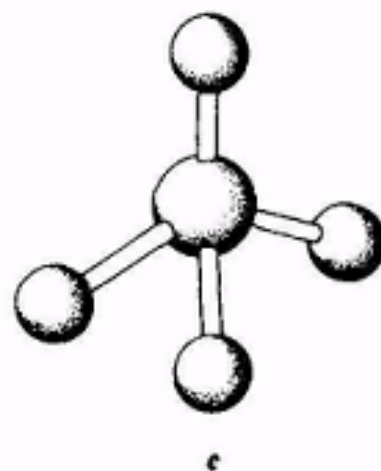
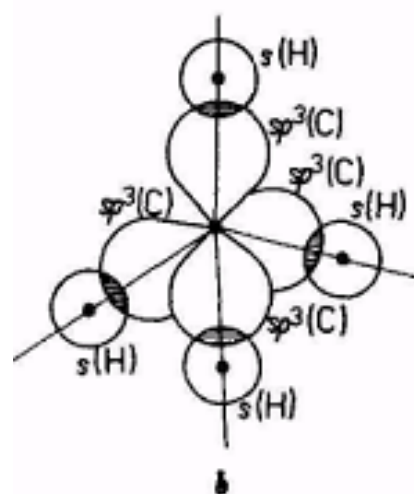
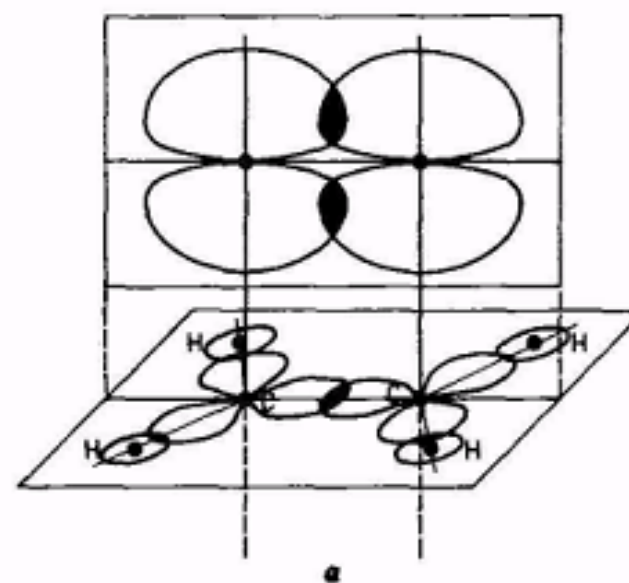
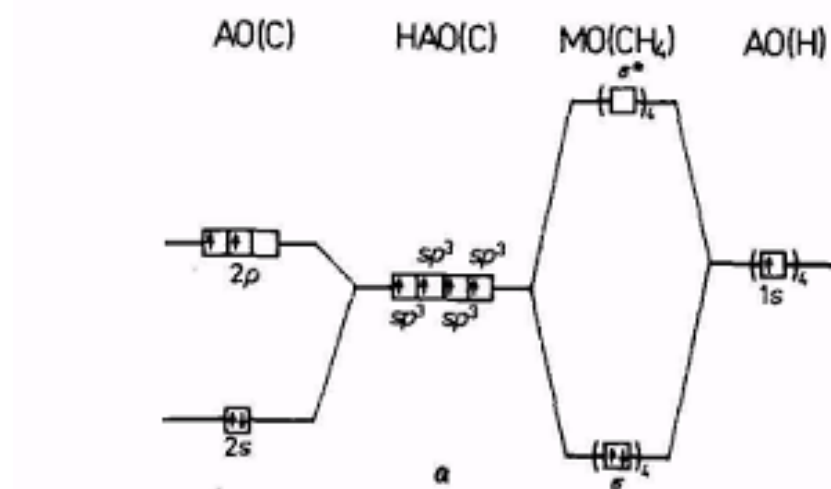
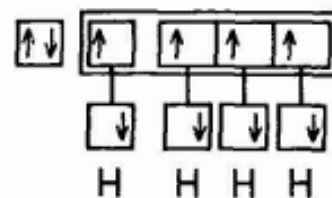
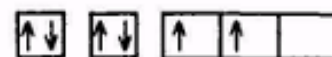
c) Hybridizace se účastní orbital  $2s$  a jen jeden orbital  $2p$  za vzniku dvou hybridních orbitalů  $sp$  ( $sp$  hybridizace). V atomu zůstanou beze změny dva  $2p$ -AO.

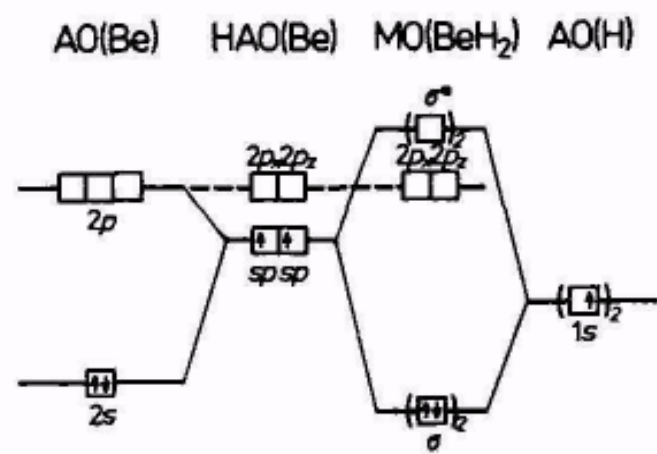
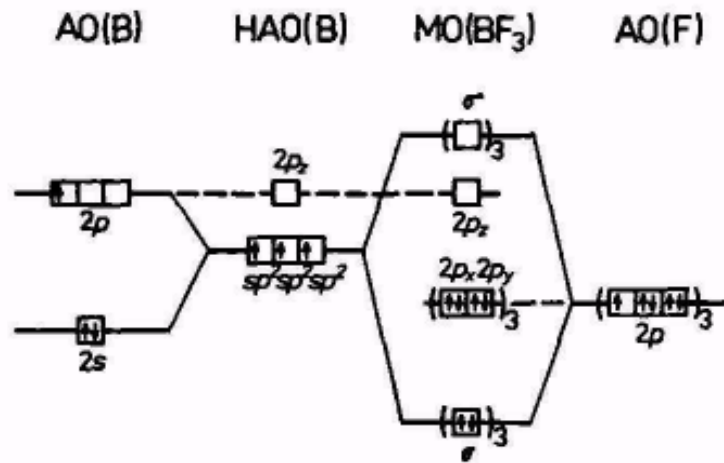


C - základní stav

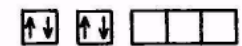
C\* - excitovaný stav

C - hybridizovaný stav  
(orbitaly v rámečku jsou hybridizované)





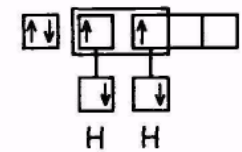
Be - základní stav



Be<sup>\*</sup> - excitovaný stav

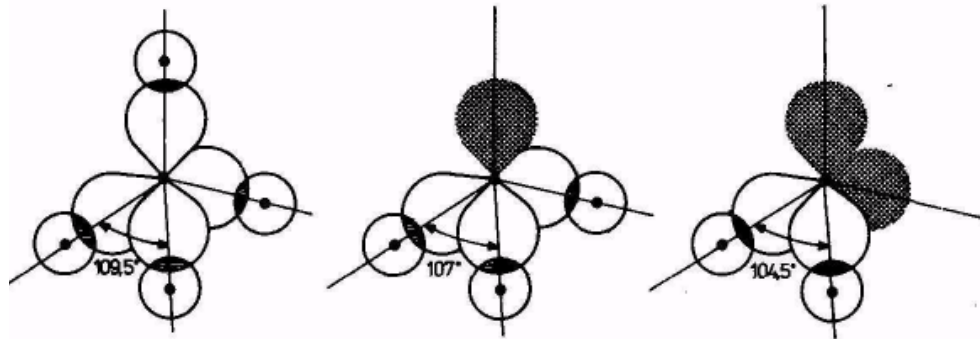


Be - hybridizovaný stav



nebo H-Be-H

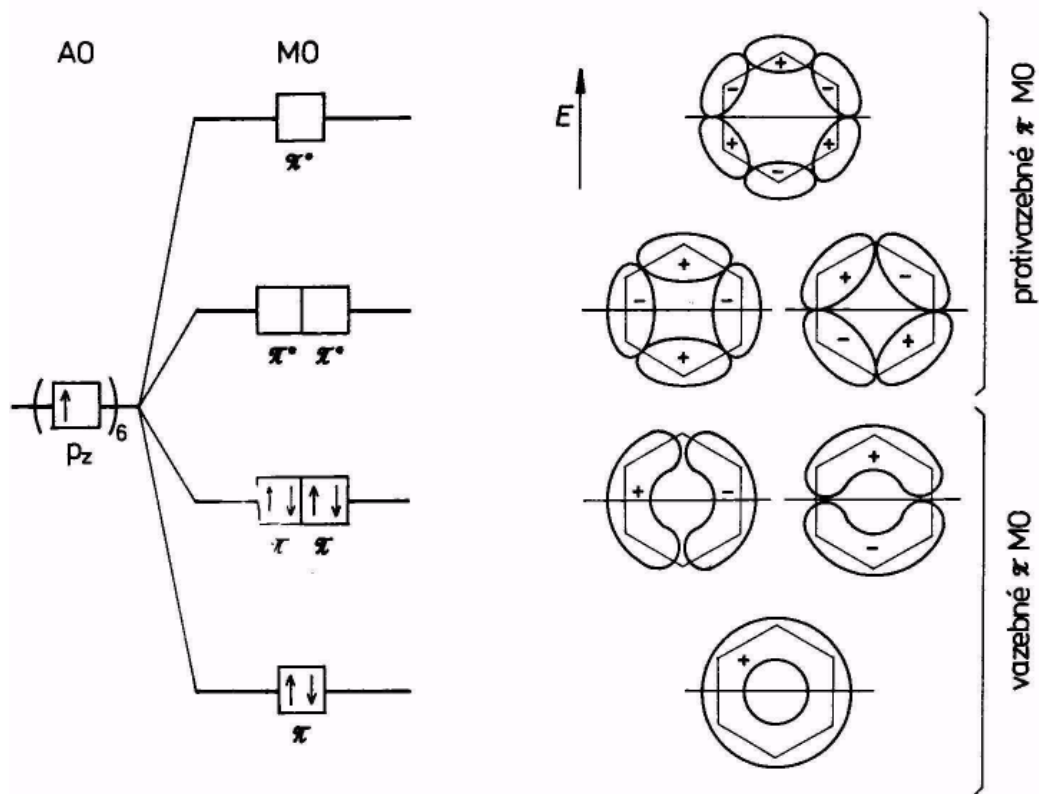
Experimentálně zjištěné vazebné úhly v molekule  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{NH}_3$  ukazují, že i vazby v těchto molekulách lze vysvětlit pomocí  $sp^3$  hybridizace atomových orbitalů kyslíku, resp. dusíku, s tím, že některé HAO jsou zaplněny dvojicí elektronů, která se neúčastní vazby (volným elektronovým párem). Taková hybridizace se někdy nazývá **nekvivalentní**. Volné elektronové páry jsou příčinou nepravidelného prostorového tvaru.



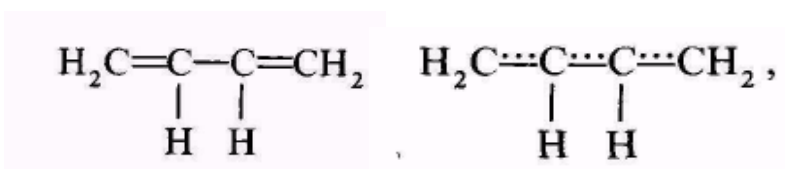
$n_v + n_b$	$n_b$		tvar molekuly	hybridizace	příklad
2	0		lineární	$sp$	$CO_2$
3	0		trigonální plošná	$sp^2$	$BF_3$
3	1		lomená	$sp^2$	$SO_2$
4	0		tetraedr	$sp^3$	$CH_4$
4	1		trigonální pyramida	$sp^3$	$NH_3$
4	2		lomená	$sp^3$	$H_2O$
5	0		trigonální bipyramida	$sp^3d$	$PCl_5$
5	1		nepravidelný tetraedr	$sp^3d$	$SF_4$

$n_v + n_b$	$n_b$		tvar molekuly	hybridizace	příklad
5	2		T- tvar	$sp^3d$	$ClF_3$
5	3		lineární	$sp^3d$	$XeF_2$
6	0		oktaedr	$sp^3d^2$	$SF_6$
6	1		čtvercová pyramida	$sp^3d^2$	$BrF_5$
6	2		čtverec	$sp^3d^2$	$XeF_4$
7	0		pentagonální bipyramida	$sp^3d^3$	$IF_7$
7	1		nepravidelný oktaedr	$sp^3d^3$	$XeF_6$

Ve všech dosud uvedených molekulách, které obsahovaly vazbu, byla tato vazba umístěna (lokalizována) jen mezi dva sousední atomy. U nenasycených uhlovodíků s konjugovanými dvojnými vazbami nebo u uhlovodíků aromatických se však setkáváme s tím, že elektrony  $\pi$  vazby jsou rozprostřeny (delokalizovány) mezi více atomů. Podívejme se např. na molekulu benzenu  $C_6H_6$ . Vzorec této molekuly se vazby (jejich délka je  $1,54 \cdot 10^{-10}$  m) a tři vazby dvojně  $C=C$  (délka vazby  $1,33 \cdot 10^{-10}$  m). Experimentálně však bylo zjištěno, že všech šest vazeb je rovnocenných a jejich délka je  $1,4 \cdot 10^{-10}$  m. Vlnově mechanický výklad tuto nesrovnalost vysvětluje **delokalizací  $\pi$  vazeb**.



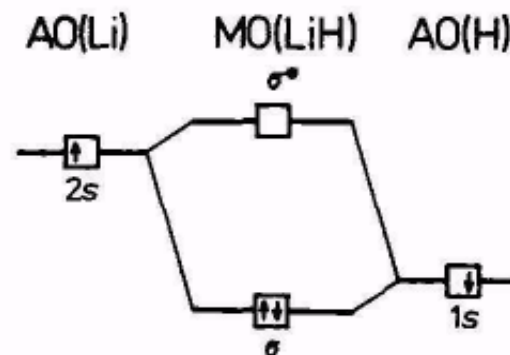
Příkladem uhlovodíku s konjugovanými vazbami, u něhož se uplatní delokalizace  $\pi$  vazeb, může být **1,3-butadien**. Místo klasického strukturního vzorce je třeba použít upravený strukturní vzorec.





## POLARITA KOVALENTNÍCH VAZEB

Pokud kovalentní vazba spojuje dva rovnocenné atomy, jak tomu bylo např. v molekule  $H_2$  nebo  $F_2$  (energie obou AO, z kterých vznikají MO, je stejná), přitahují oba atomy sdílené elektrony stejnou měrou. Vazba je **nepolární**. Složitější bude situace u molekul tvořených různými prvky, protože atomové orbitály jednotlivých atomů mají různou energii, popř. valenční elektrony jsou v různých hladinách. Ke konstrukci MO lineární kombinací AO podle rovnice lze použít takové AO, jejichž relativní energie jsou blízké a u kterých dochází k maximálnímu překryvu.



Při vzniku vazby se tvoří MO z  $1s$  orbitalu vodíku a  $2s$  orbitalu lithia. Pro vazebný molekulový orbital dostaneme

$$\sigma = c_1 1s_H + c_2 2s_{Li}$$

a pro protivazebný orbital:

$$\sigma^* = c'_1 1s_H - c'_2 2s_{Li}$$

Energie orbitalu  $1s_H$  je menší než energie orbitalu  $2s_{Li}$ , čímž je pravděpodobnost výskytu vazebných elektronů větší u jádra vodíku. Tedy  $c_1 > c_2$ , tj. ve výsledném výrazu pro MO se uplatní více orbital  $1s_H$  než orbital  $2s_{Li}$ . Naopak v rovnici pro  $MO^*$  platí  $c'_1 < c'_2$ , tj. orbital  $1s_H$  se uplatní méně, neboť svou větší částí se již realizoval při vzniku MO. Rozdílnost hodnot  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c'_1$  a  $c'_2$  způsobuje, že **MO diagram je výrazně asymetrický**; energie orbitalu  $\sigma$  je blízká energii  $1s$  orbitalu vodíku, zatímco energie orbitalu  $\sigma^*$  je blízká energii  $2s$  orbitalu lithia.



Stanovení parciálních nábojů (zejména u složitějších molekul) je obtížné. Proto byla zavedena další veličina: **elektronegativita prvků**. Způsobů výpočtu elektronegativit je několik, jeden z nich navržený Mullikenem (1934) počítá elektronegativitu  $X$  daného prvku z jeho ionizační energie  $I$  a elektronové afinity  $A$  pomocí vztahu:

$$X = \text{konst} (I + A)$$

Obecně lze říci, že *elektronegativita je číslo vyjadřující schopnost atomu přitahovat vazebné elektrony kovalentní vazby*. Hodnoty elektronegativit prvků jsou uvedeny v tabulce:.

H 2,15																	He 4,5
Li 0,95	Be 1,5											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 3,9	Ne 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,9	P 2,1	S 2,6	Cl 3,1	Ar 2,9
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,6	V 1,9	Cr 2,4	Mn 2,5	Fe 1,8	Co 1,7	Ni 1,8	Cu 2,0	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,9	Kr 2,6
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,5	Nb 1,7	Mo 2,1	Tc 2,3	Ru 2,0	Rh 2,1	Pd 2,1	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,9	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,6	X 2,25
Cs 0,75	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,4	Ta 1,7	W 2,0	Re 2,2	Os 2,1	Ir 2,1	Pt 2,2	Au 2,3	Hg 1,8	Tl 1,9	Pb 1,8	Bi 1,8	Po 2,0	At 2,2	Rn 2,0
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,4	Pa 1,7	V 1,9												

Podíl iontovosti vazby je úměrný rozdílu elektronegativit atomů tvořících vazbu. Např. pro vazbu v molekule AB lze **podíl iontovosti**  $i$  určit ze vztahu:

$$i = 1 - e^{-0,21(X_A - X_B)^2}$$

U nepolárních molekul ( $X_A = X_B$ ) vychází  $i = 0$ , a tedy vazba je čistě kovalentní. Pro molekulu LiH výpočtem dostaneme  $i = 0,84$ , tedy 84 % iontovosti vazby.

Kvantitativním vyjádřením polarizace vazby je hodnota **dipólového momentu**  $\mu$ , který je definován vztahem:  $\vec{\mu} = Ql$

**$Q$  je parciální náboj na jednom z atomů a  $l$  vzdálenost mezi oběma parciálními náboji.** Dipólový moment je veličina vektorová (má nejen určitou velikost, ale i směr). Směřuje vždy **od kladného náboje k zápornému**. Výsledný dipólový moment molekul lze získat jako vektorový součet dipólových momentů všech vazeb v molekule.

# IONTOVÁ VAZBA

Vznik *iontové vazby vyžaduje, aby jeden atom získal elektron (elektrony) na úkor atomu druhého*. Tak atom chloru se strukturou  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  může dosáhnout elektronové konfigurace atomu argonu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  tím, že získá jeden elektron a stane se iontem  $\text{Cl}^-$ . Podobně atom sodíku, který má elektronovou konfiguraci  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , přejde po ztrátě elektronu na ion  $\text{Na}^+$  s elektronovou konfigurací neonu  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

**Fajansova pravidla** pro iontovou vazbu:

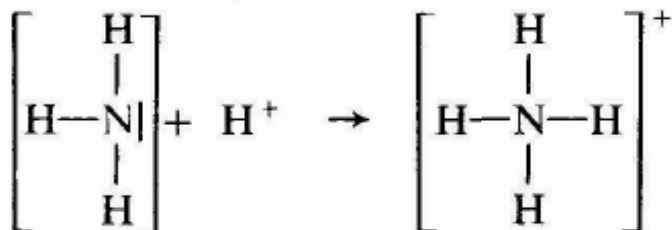
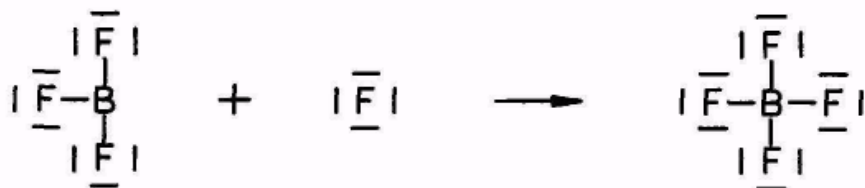
1. mají-li vzniklé ionty stabilní elektronovou strukturu s plně obsazenou kulově symetrickou vrstvou
2. mají-li malý náboj,
3. mají-li atomy, z kterých vznikají anionty, malý atomový objem a atomy, z kterých vznikají kationty, velký atomový objem.

Nejsou-li tyto podmínky splněny, vzniká místo vazby iontové polarizovaná vazba kovalentní.

# VAZBA V KOMPLEXNÍCH SLOUČENINÁCH

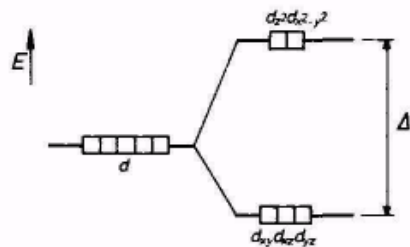
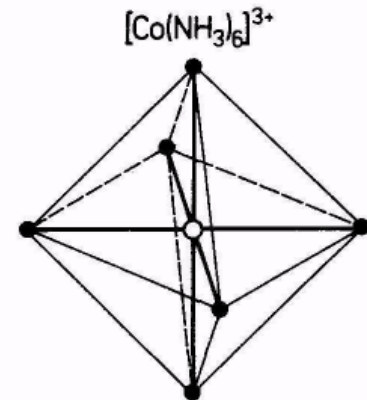
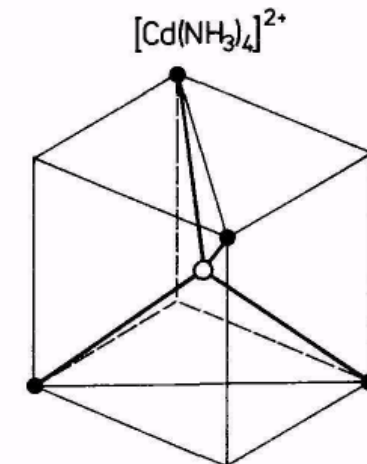
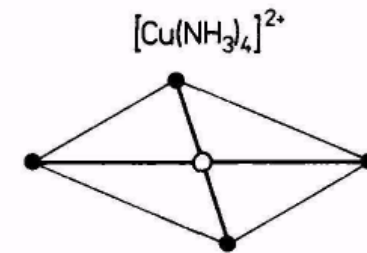
Koordinčně kovalentní vazba je kovalentní vazba, která vznikla mezi částicí se zcela zaplněnými orbitaly, přičemž alespoň jeden orbital má volný elektronový pár schopný tvořit vazbu (takovou částici nazýváme dárce či donor elektronu), a druhou, která má některý ze svých valenčních orbitalů prázdný (takovou částici nazýváme příjemce či akceptor elektronů).

Plošná trojúhelníková molekula  $\text{BF}_3$  je proto látka reaktivní a snadno se slučuje např. s aniontem  $\text{F}^-$ , který má všechny valenční orbitaly zcela zaplněny, za vzniku tetraedrického komplexního iontu  $[\text{BF}_4]^-$ . Tato změna souvisí se změnou hybridizace boru z  $sp^2$  na  $sp^3$ .

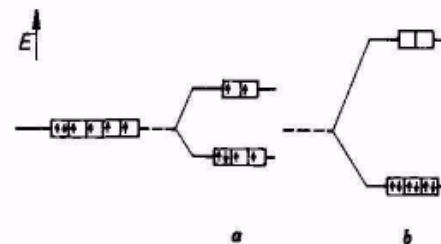


Schopnost tvořit větší počet koordinačně kovalentních vazeb a vytvářet tak komplexní sloučeniny (molekuly či ionty) mají zejména atomy a ionty přechodných prvků, které mají neúplně obsazené  $d$  orbitaly ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  aj.).

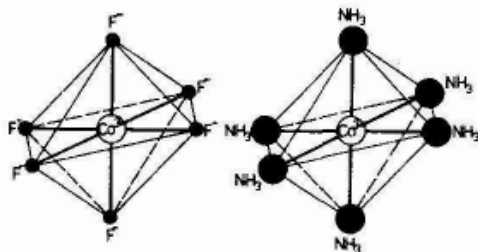
- centrální atom
- ligandy



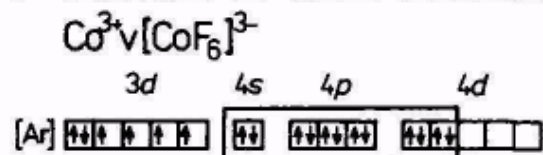
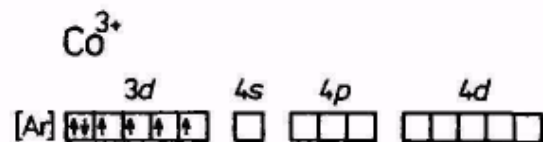
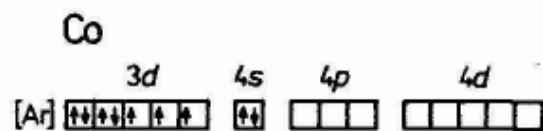
3.34 Rozštěpení  $d$ -orbitalů v poli ligandů



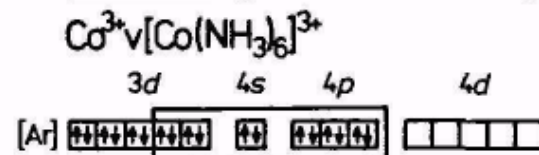
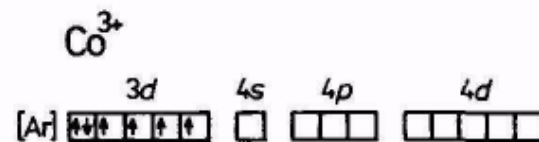
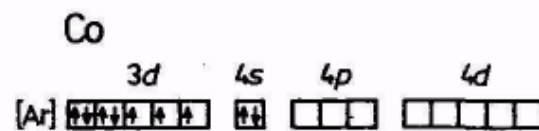
3.35 Obsazení  $d$ -orbitalů iontu  $\text{Co}^{3+}$   
 a — ve slabém poli vytvořeném ionty  $\text{F}^-$  ;  
 b — v silném poli vytvořeném molekulami  $\text{NH}_3$



3.36 Molekuly komplexních iontů  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  a  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



3.37 Elektronové konfigurace při vzniku [CoF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>



3.38 Elektronové konfigurace při vzniku [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>

Z porovnání struktury obou komplexních iontů je patrné, že zatímco ion [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> má všechny elektrony spárované, a je tedy **diamagnetický**, má ion [CoF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> čtyři nespárované elektrony, a je proto **paramagnetický**.

# SLABÉ VAZEBNÉ INTERAKCE

Přitažlivé elektrostatické síly způsobují, že i molekuly (nebo atomy, které nemohou mezi sebou vytvářet chemické vazby) se mohou spojovat do složitějších nadmolekulárních struktur.

Tato mezimolekulová vazebná interakce je ve srovnání s chemickou vazbou podstatně slabší, a nazývá se proto slabá vazebná interakce. **Slabé vazebné interakce**, označované též jako **van der Waalsovy interakce**, lze podle polaritý interagujících molekul rozdělit na **interakce atomů či molekul vyvolané Londonovými disperzními silami** (1923) (<), na **interakce dipol-indukovaný dipol** (<), **interakce dipól-dipól** (<) a na **interakce dipol-ion**.

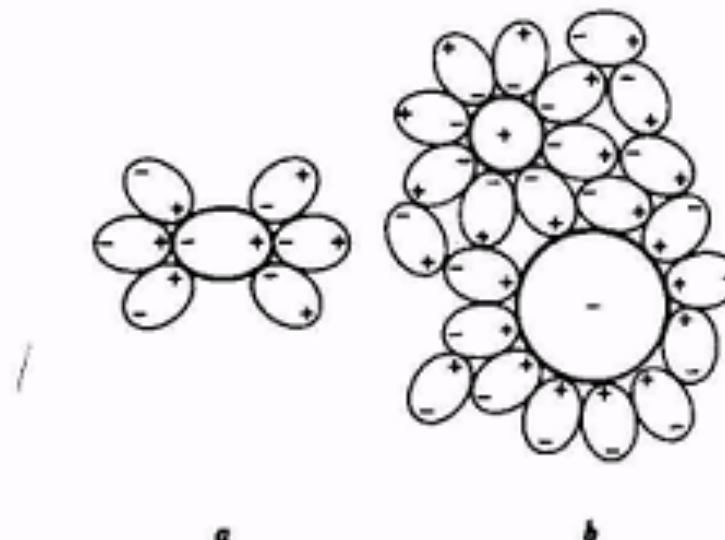
**Interakce dipol-dipol** jsou nejsilnější mezimolekulární interakce a uplatňují se u polárních molekul (molekul s permanentsními dipólovými momenty). Silná interakce dipól-dipól, kterou pozorujeme u sloučenin obsahujících atomy vodíku vázané k silně elektronegativnímu prvku (např. fluoru, kyslíku nebo dusíku), se označuje jako **vodíková vazba**



Krystalová struktura se v rozpouštědle nerozpadá na individuální polární molekuly, ale na energeticky výhodnější celky, polární molekula je obklopena polárními molekulami rozpouštědla, tzv. **solvátový m obalem**.

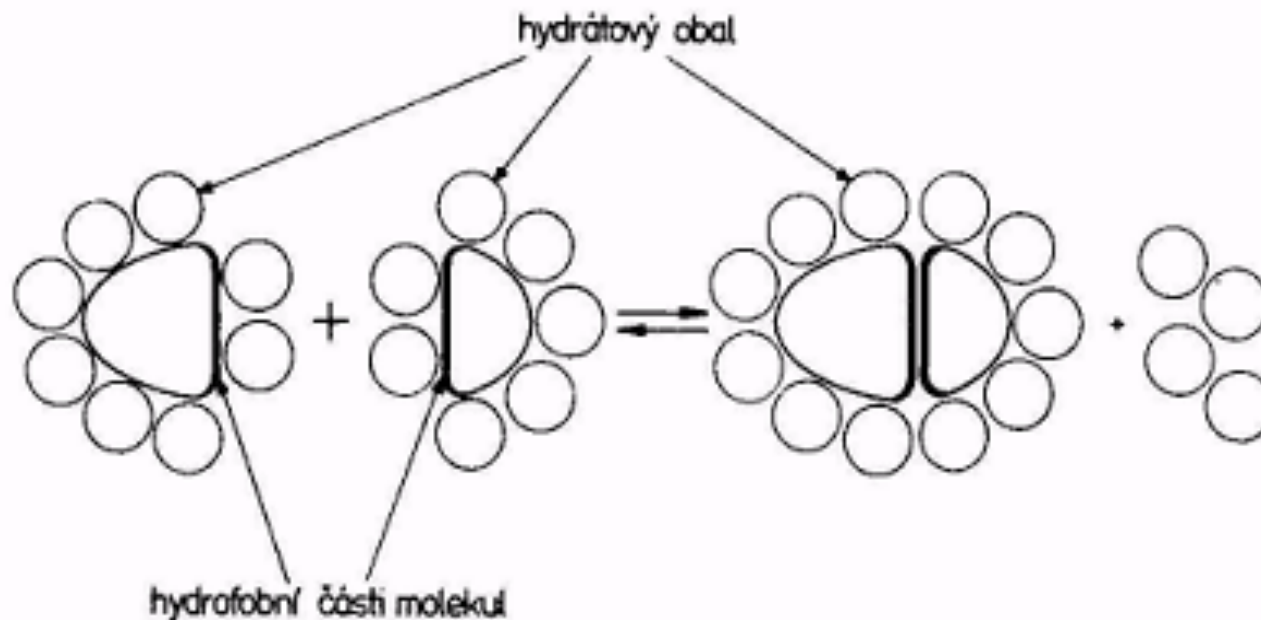
Obdobně lze vysvětlit i rozpouštění látek iontového charakteru, kde vznik solvátového obalu je dán **interakcí ion-dipol**. Tento typ interakcí se uplatní zejména ve vodných roztocích, které obsahují ionty; pak mluvíme o hydrataci iontů.

Vedle interakce dipol-dipol a ion-dipol se mohou uplatnit i interakce **dipol-indukovaný dipol**. Uplatní se tehdy, dostane-li se nepolární molekula do blízkosti polární molekuly. Elektrické pole permanentního dipolu polární molekuly ovlivní rozložení elektronů v nepolární molekule (polarizuje ji) za vzniku indukovaného dipolu.



Interakce. *a* — dipól-dipól;  
*b* — ion-dipól

Za zvláštní typ slabých vazebných interakcí považujeme tzv. **hydrofobní interakce**. Týkají se interakcí nepolárních částí molekul ve vodném prostředí, které mají tendenci se navzájem spojovat, a tím zmenšit kontakt s polárními molekulami vody. Výzkum ukázal, že hydrofobní interakce nejsou jen výsledkem působení van der Waalsových sil mezi hydrofobními částmi molekul (tyto síly tvoří jen malou část celkové vazebné energie), ale zejména toho, že molekuly vody, které původně byly v hydrátovém obalu příslušných molekul, se uvolní, a tím sníží celkovou uspořádanost systému. Hydrofobní interakce mají velký význam zejména při stabilizaci uspořádaných struktur biopolymerů ve vodných roztocích,

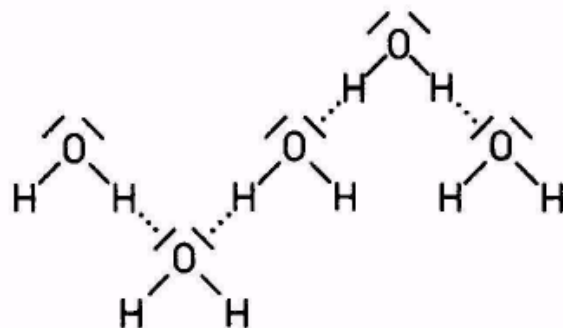


Schematické znázornění vzniku hydrofobních interakcí

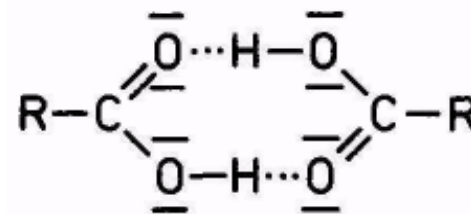
## Vodíková vazba

Atom vodíku může být ve svých sloučeninách jen jednovazný, neboť jediný jeho elektron v orbitalu  $1s$  umožňuje vytvořit jen jednu kovalentní vazbu. Přesto je známo, že vodík kovalentně vázaný s elektronegativními prvky (jako jsou kyslík, dusík či fluor) se může spojit ještě s jedním volným elektronovým párem uvedených (nebo i dalších) elektronegativních atomů. Tento druh interakce se nazývá **vodíková vazba** nebo **vodíkový můstek**. Vodíková vazba je sice podstatně slabší (asi o jeden řád) než vazba kovalentní, přesto však ovlivňuje výrazně řadu chemických a fyzikálních vlastností sloučenin, u kterých se vyskytuje (např. teplotu tání, teplotu varu, relativní permitivitu aj.). Vodíkové můstky mají velký význam i v přírodě, neboť stabilizují prostorovou strukturu řady látek. Rozlišují se tyto druhy vodíkových vazeb:

a) **Intermolekulární s trojrozměrnou sítí.** Příkladem je vodíková vazba mezi molekulami vody:

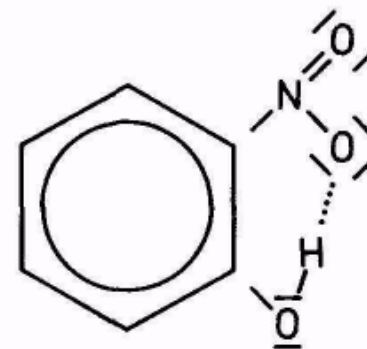


b) **Intermolekulární**, kterou jsou spolu vázány jen **dvě molekuly**. Příkladem může být vazba mezi jednoduchými monokarboxylovými kyselinami:



c) **Intramolekulární**, již je vodík vázán k dvěma atomům téže molekuly (k jednomu vazbou kovalentní, k druhému vazbou vodíkovou). Příkladem může být molekula ortho-nitrofenolu:

Vodíkový můstek vede k vytvoření bočního šestičlenného (chelátového) kruhu. Intramolekulární vazba tohoto typu není z prostorových důvodů možná u metanitrofenolu ani u para-nitrofenolu.

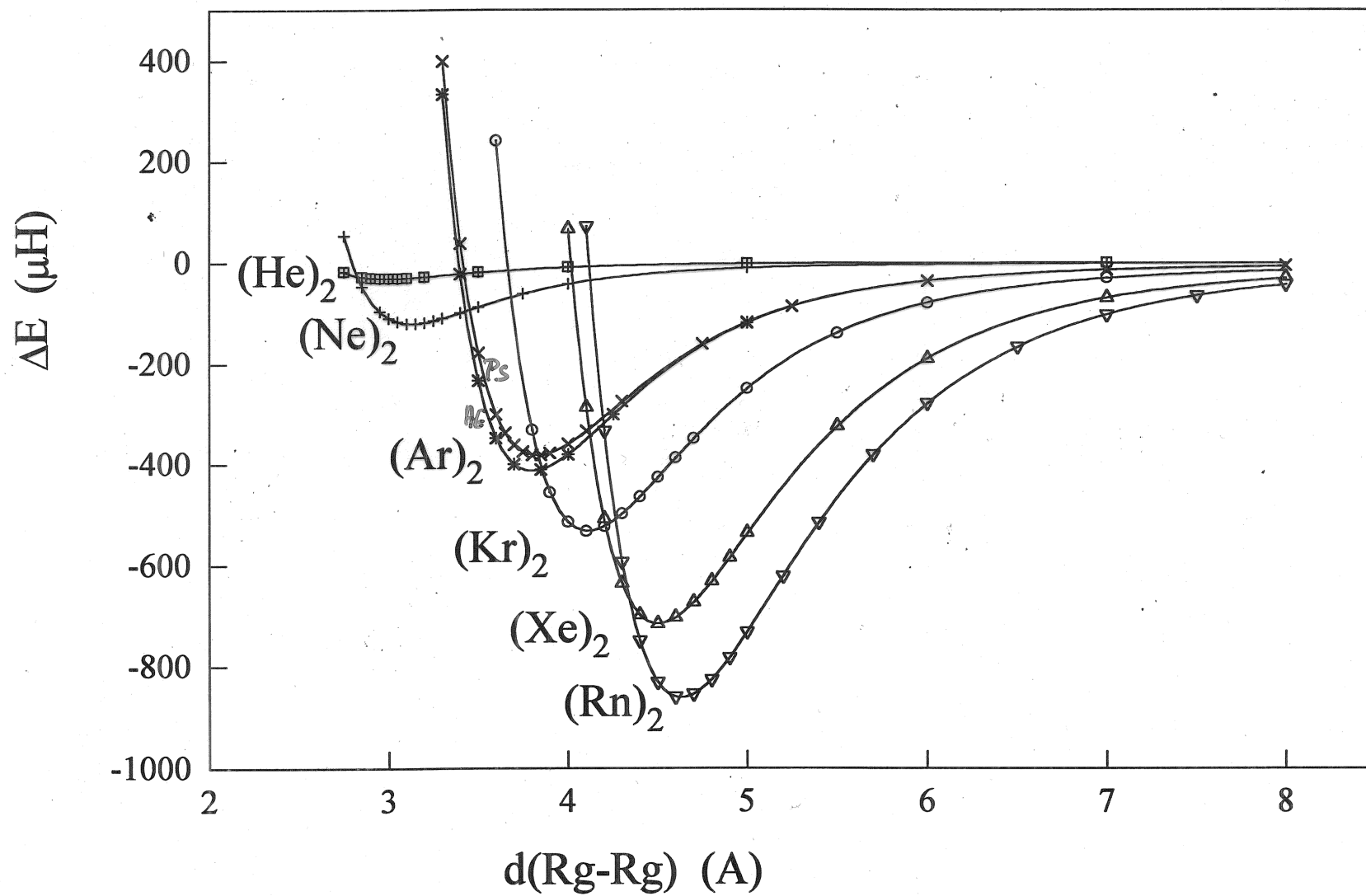


d) **Intraiontová**, již je vodík vázán k dvěma atomům téhož iontu:



# Londonova disperzní energie u diatomik $Rg_2$

Ab initio výpočty CCSD(T)/aug-pvqz



$1 \mu\text{H} \approx 0.6 \text{ cal/mol} \approx 0.15 \text{ J/mol}$

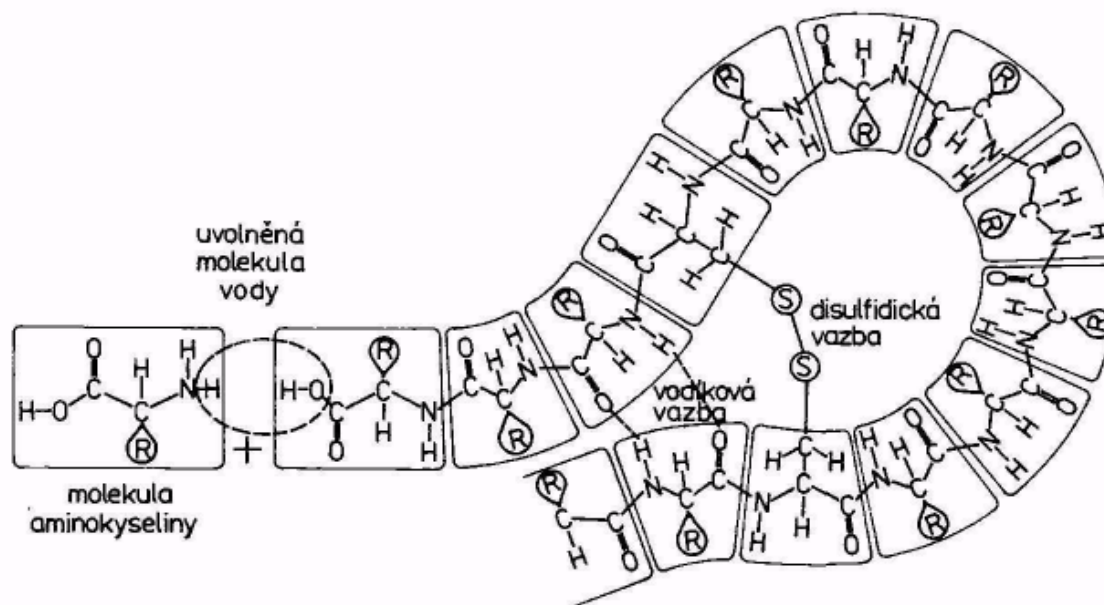
# VAZBA V BIOPOLYMERECH

Tři nejdůležitější skupiny biopolymerů jsou **bílkoviny, nukleonové kyseliny a polysacharidy.**

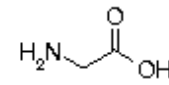
**Bílkoviny** tvoří základní materiál pro stavbu buněk i pro jejich funkci, jejich pomocí je vytvářena i genetická informace. všechny jsou tvořeny stejným způsobem — kombinací velkého počtu (sta až několik tisíc) molekul téhož typu. Vznik jejich molekuly se dá odvodit kondenzací (za odštěpení molekul vody) základních stavebních jednotek — molekul různých **aminokyselin**. Při tom se vytvářejí charakteristické **peptidické vazby**, které vážou aminokyselinové zbytky do dlouhých **polypeptidických řetězců**.

Sled aminokyselin v řetězci a jejich vazebné spojení jsou pro každou bílkovinu charakteristické. Přidáme-li k němu ještě možné příčné kovalentní vazby (např. disulfidické vazby —S—S—) na témže řetězci nebo mezi různými řetězci, dostaneme tzv. **primární strukturu**.

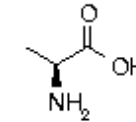
Nejdůležitější kovalentní vazbou, charakteristickou pro bílkovinné řetězce, je **peptidická vazba**.



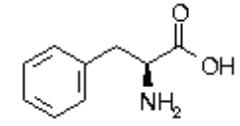
## b) peptidy a proteiny:



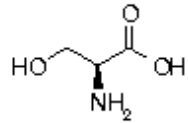
**gly** g Glycin



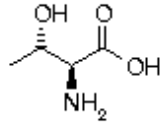
**ala** a Alanin



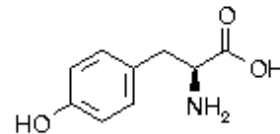
**phe** f Phenylalanin



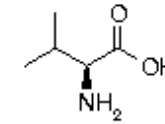
**ser** s Serin



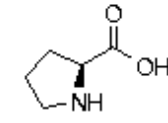
**thr** t Threonin



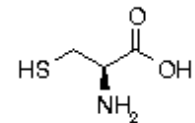
**tyr** y Tyrosin



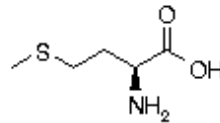
**val** v Valin



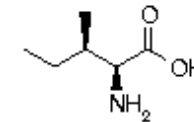
**pro** p Prolin



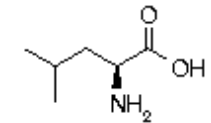
**cys** c Cystein



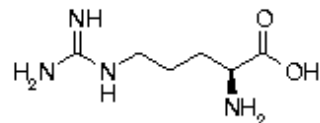
**met** m Methionin



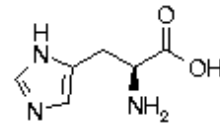
**ile** i Isoleucin



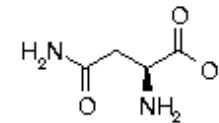
**leu** l Leucin



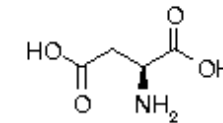
**arg** r Arginin



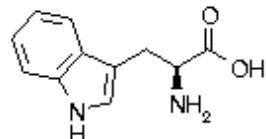
**his** h Histidin



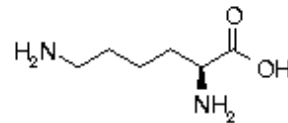
**asn** n Asparagin



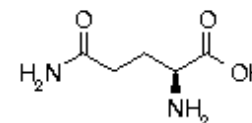
**asp** d Asparaginsäure



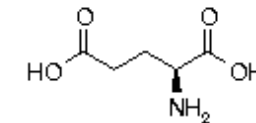
**trp** w Tryptophan



**lys** k Lysin



**gln** q Glutamin



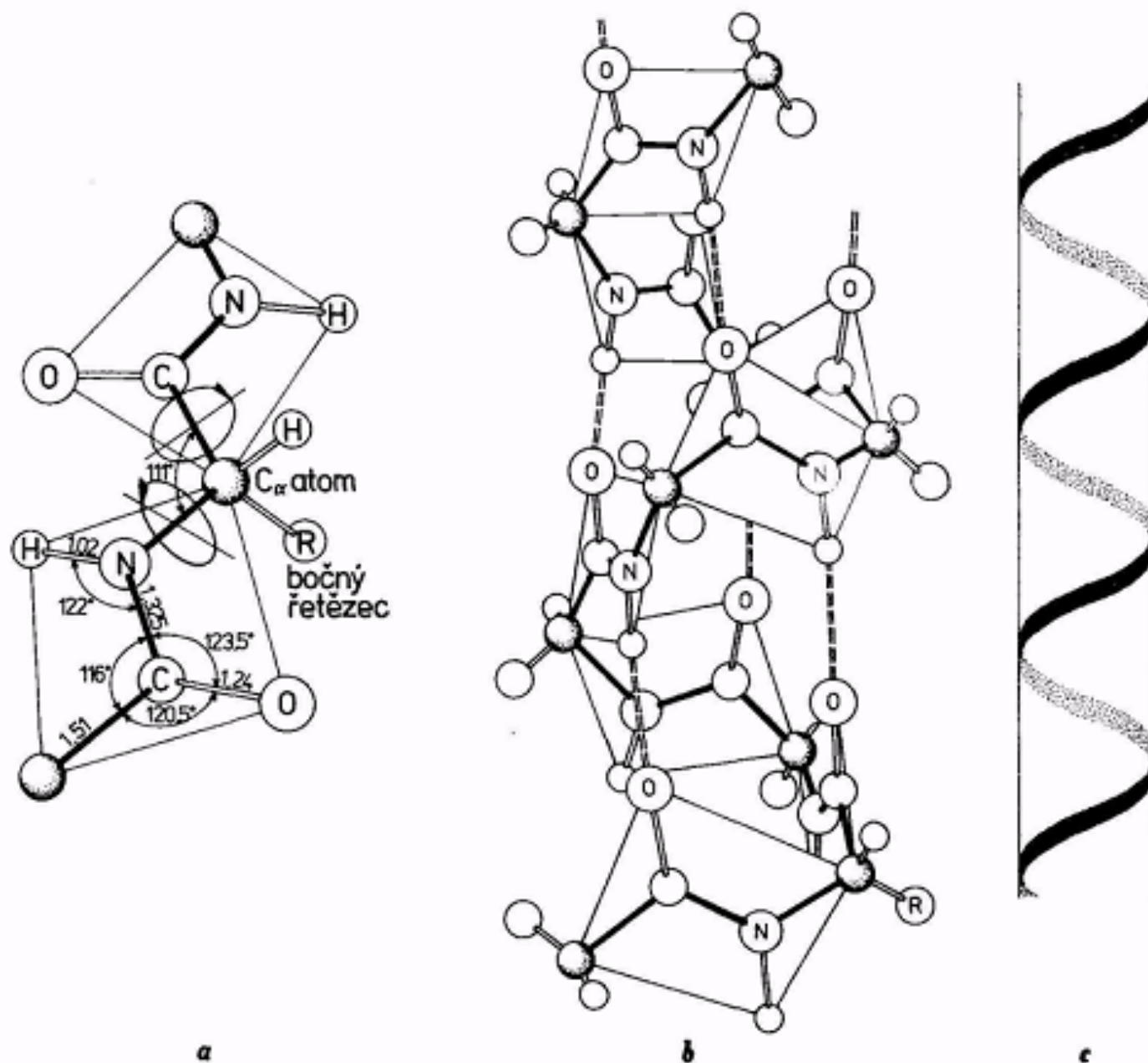
**glu** e Glutaminsäure

Volná otáčivost  $\sigma$  vazeb spojujících tyto rovinné části umožňuje tvorbu různých prostorových struktur bílkovin (nekovalentní interakce je stabilizují), jako jsou **struktury sekundární, terciární a kvartérní**.

**Sekundární je struktura** fixovaná intramolekulárními vodíkovými vazbami mezi složkami peptické vazby. Nejčastější sekundární strukturou polypeptidického řetězce jsou  $\alpha$ -šroubovice (**helixy**) a  $\beta$ -listy (**sheets**). Vodíkové vazby mezi peptidickými vazbami sousedních závitů jsou téměř rovnoběžné s dlouhou osou šroubovice.

Jako **terciární** označujeme trojrozměrnou **strukturu** polypeptidických řetězců stabilizovanou interakcí mezi nesousedními segmenty bílkovinné molekuly. Bílkoviny mají různou terciární strukturu; krajními typy jsou **fibrilární (vláknité)** a **globulární (vysoce kompaktní)** struktury.

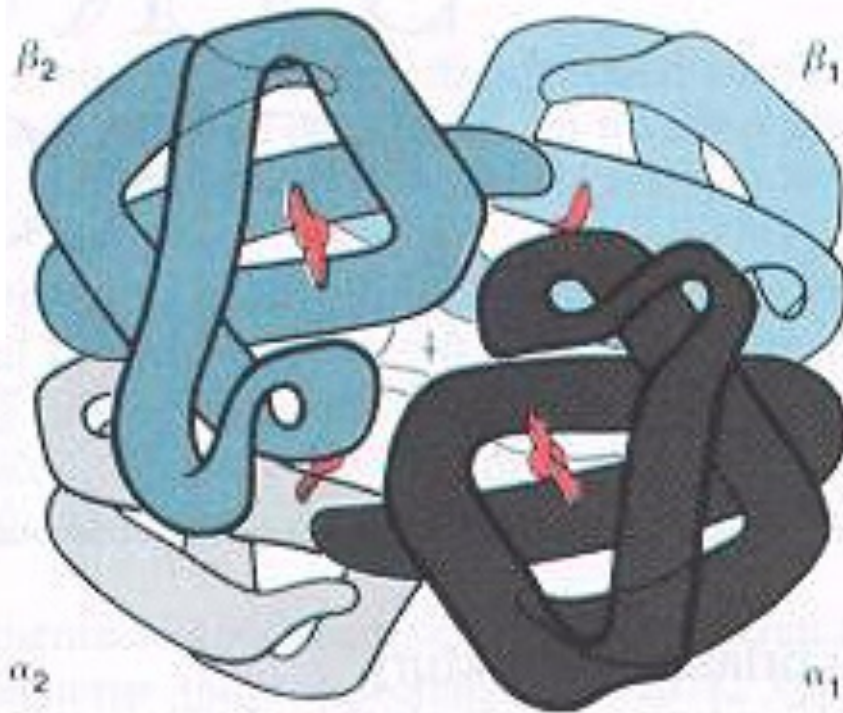




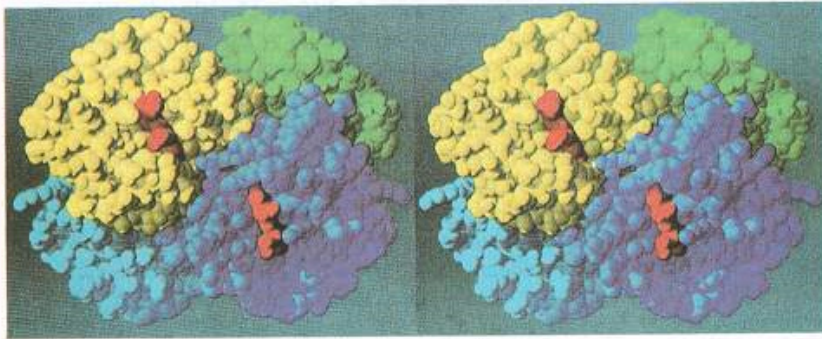
3.46 Prostorové uspořádání  $\alpha$ -šroubovice. *a* — charakteristiky peptidické vazby s vyznačením možnosti rotace kolem  $\sigma$ -vazby na uhlíkovém atomu  $C_{\alpha}$ ; *b* — část prostorového uspořádání  $\alpha$ -šroubovice, stabilizovaného vodíkovými můstky (---) mezi atomy sousedních závitů. Postranní řetězce R jsou orientovány vně šroubovice; *c* — schematické znázornění šroubovice

**Kvartérní struktura** je označení pro spojení několika terciárních struktur ve větší celek. Na rozdíl od sekundární a terciární struktury, které jsou stabilizované vazbami uvnitř řetězců, uplatní se u kvartérní struktury intermolekulární nekovalentní interakce mezi různými řetězci.

Příkladem, na kterém lze ukázat popsané struktury, je molekula krevního barviva hemoglobinu. Kvartérní struktura je tvořena dvěma páry dvou typů terciárních struktur, označovaných  $\alpha$  a  $\beta$ . Terciární struktura charakterizuje prostorové svinutí jednotlivých řetězců; spirálovité uspořádání jednotlivých aminokyselinových zbytků odpovídá struktuře sekundární.



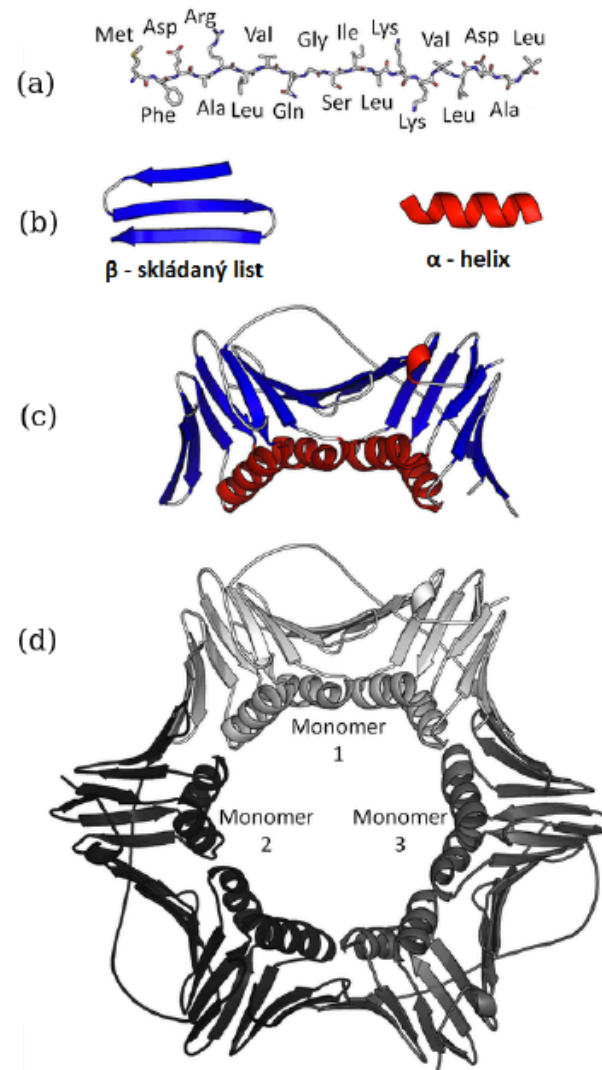
3.47 Schematické znázornění kvartérní struktury hemoglobinu. Znázornění řetězců  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$  a  $\beta_2$  je schematické a zobrazuje jen jejich terciární strukturu. V ni je vyznačeno umístění hemové skupiny (obsahuje atom Fe), která má rozhodující význam pro specifickou funkci hemoglobinu. U řetězce  $\alpha_1$  je schematicky znázorněna i sekundární struktura. Primární struktura na obrázku vyznačena není



**Obr. 7-56**

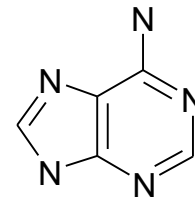
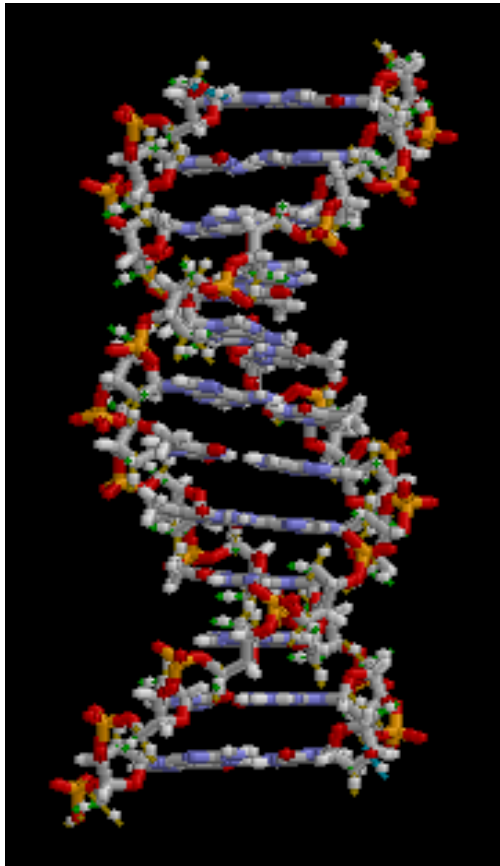
Kalotový model molekuly hemoglobinu, znázorňující kvartérní strukturu hemoglobinu. Podjednotky  $\alpha_1\beta_1$ ,  $\alpha_2$  a  $\beta_2$  jsou zbarveny žlutě, světle modře, zeleně a tmavě modře. Hemové skupiny jsou červené. Dvojčetná osa rotace mezi protomerem  $\alpha_1\beta_1$  a protomerem  $\alpha_2\beta_2$  je vertikální.

Obrázek 2.1: Úrovně struktury proteinů: (a) primární, (b) sekundární, (c) terciární a (d) kvartérní struktura proteinu [5].

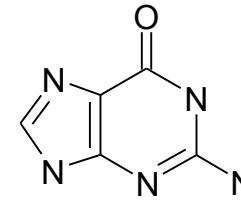


# Stavební jednotky biopolymerů:

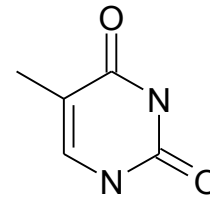
## b) DNK/RNK:



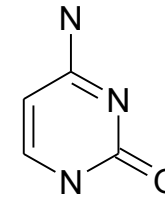
adenin



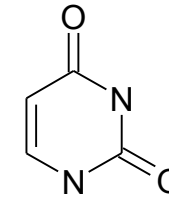
guanin



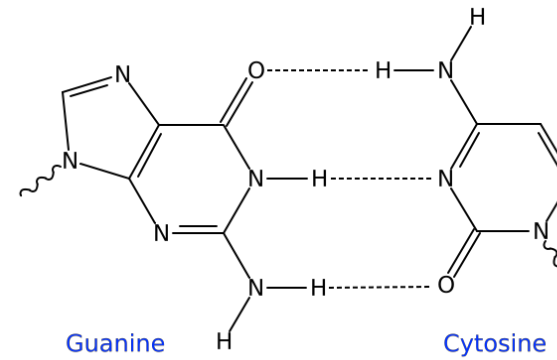
thymin



cytosin



uracil



## Sekundární struktura

Forma stočení dvoušroubovice. Vlákna DNA se přirozeně stáčí do dvoušroubovice, avšak forma stočení není vždy, za všech podmínek stejná. In vitro je většina DNA v B formě, in vivo však za určitých podmínek přirozeně přechází v jinou.

- \* ds forma A – Pravotočivá; 10 párů bází na otáčku; průměr vlákna je 2,3 nm
- \* ds forma B – Pravotočivá; 11 párů bází na otáčku; průměr vlákna je 1,9 nm
- \* ds forma Z – Levotočivá; 12 párů bází na otáčku; průměr vlákna je 1,8 nm

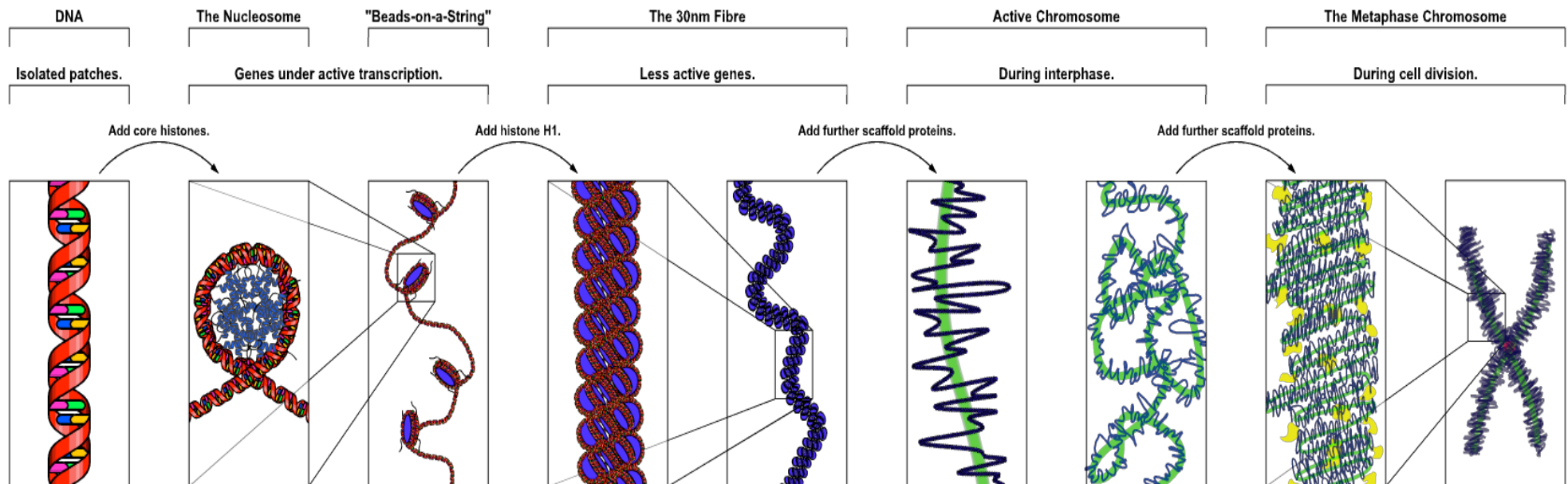
Forma stočení má vliv na funkci - reaktivitu molekuly.

Vyšší úrovně struktury (supercoiling)

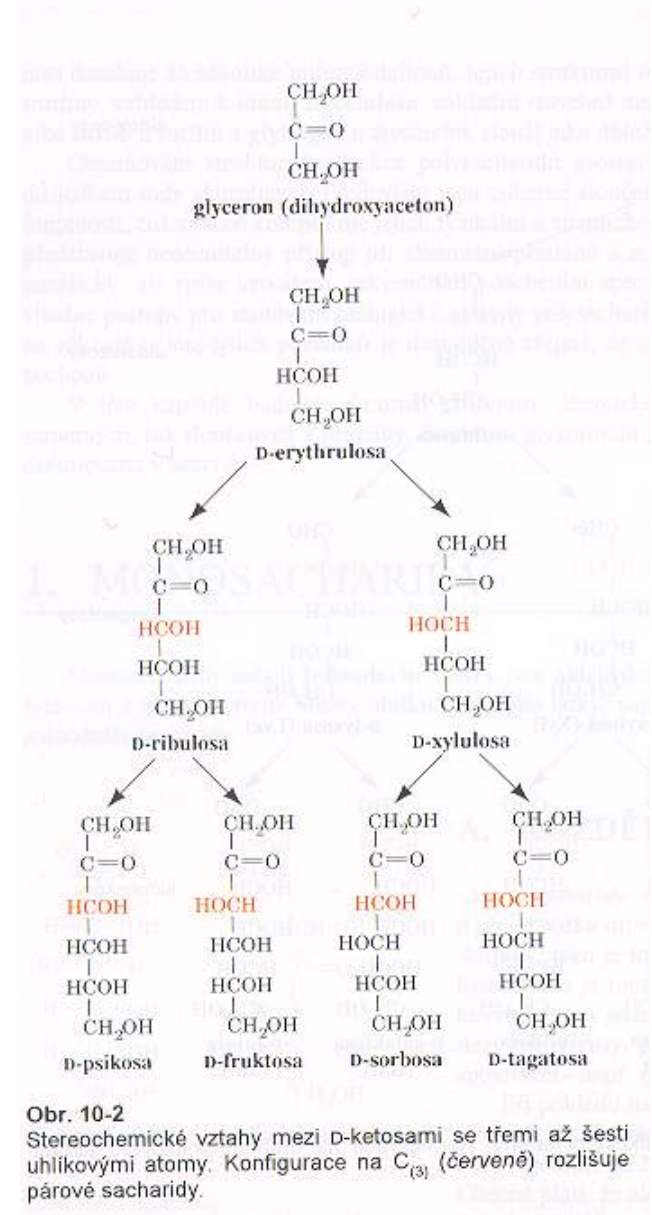
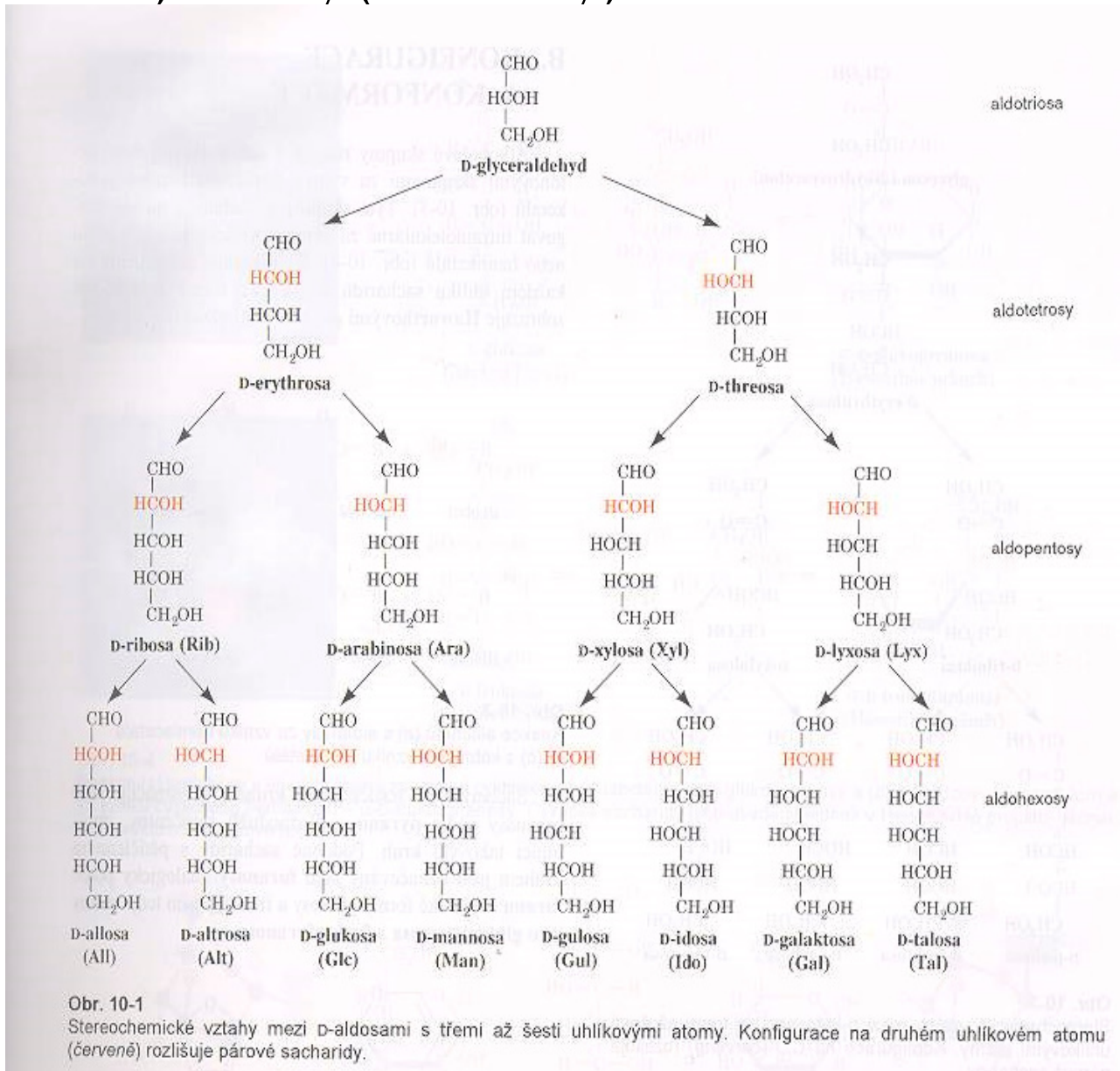
Velmi dlouhá molekula DNA není jen neuspořádaným klubkem náhodně zamotaného vlákna. Celá molekula se velmi pečlivě několikanásobně navíjí a skládá do tzv. nadšroubovicového vinutí

- \* pozitivní - strukturu DNA utěsňuje
- \* negativní - strukturu uvolňuje, může vést až k porušení párování bází.

## Struktura chromatinu

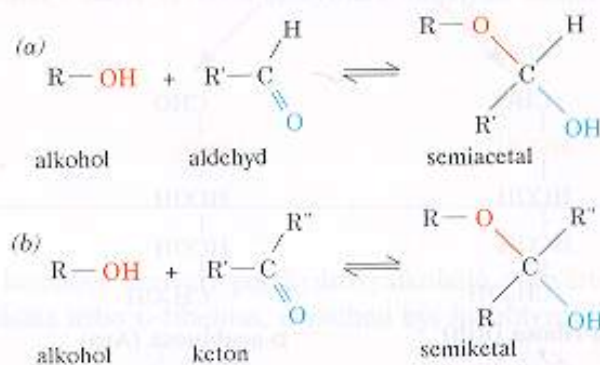


### c) cukry (sacharidy):



## B. KONFIGURACE A KONFORMACE

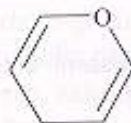
Alkoholové skupiny reagují s aldehydovými nebo ketonovými skupinami za vzniku hemiacetalů nebo hemiketalů (obr. 10-3). Tyto skupiny u sacharidů mohou reagovat intramolekulárně za vzniku cyklických hemiacetalů nebo hemiketalů (obr. 10-4). Konfigurace substituentů na každém uhlíku sacharidů v cyklické formě se výhodně zobrazuje **Haworthovými projekčními vzorci**.



**Obr. 10-3**

Reakce alkoholů (a) s aldehydy za vzniku hemiacetalů a (b) s ketony za vzniku hemiketalů.

Sacharidy se šestičlenným kruhem se označují jako pyranosy podle **pyranu**, nejjednodušší sloučeniny, obsahující takovýto kruh. Podobně sacharidy s pětičlenným kruhem jsou označovány jako **furanosy** analogicky podle **furanu**. Cyklické formy glukosy a fruktosy jsou tedy známy jako **glukopyranosa** a **fruktofuranosa**.



pyran



furan





V závěru této části definujeme ještě pojmy konformace a konfigurace. Termínu konformace použijeme tehdy, budeme-li hovořit o trojrozměrném geometrickém uspořádání polymeru, které se mění rotací kolem jednoduchých vazeb. Identický význam měl ve starší literatuře termín konfigurace; zde jej však vyhradíme pro popis řetězců, kde geometrické variace může být dosaženo jen přerušением kovalentní vazby.

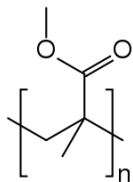
# Polymerní řetězce

Makromolekulární chemie/fyzika –  $M_m = 10^4 - 10^7$ , t.j.  $\approx 100 - 10^6$  monomerních jednotek.

## Historie polymerů

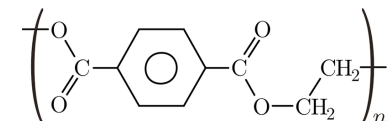
Rok	Syntetizovaný polymer
1839	Polystyren
1863	Polyethylensukcinát
1870	Nitrát celulózy (celuloid)
1872	Polyvinylchlorid
1879	Polyisopren
1900	Polymethylen z diazomethanu
1901	Polymery akrylátů
1907	Fenol-formaldehydové pryskyřice
1914	Polyvinylacetát
1933	Styren-butadienový kaučuk
1933	Vysokotlaký polyethylen
1941	Polytetrafluorethylen
1953	Nízkotlaký polyethylen
1954	Izotaktický polypropylen

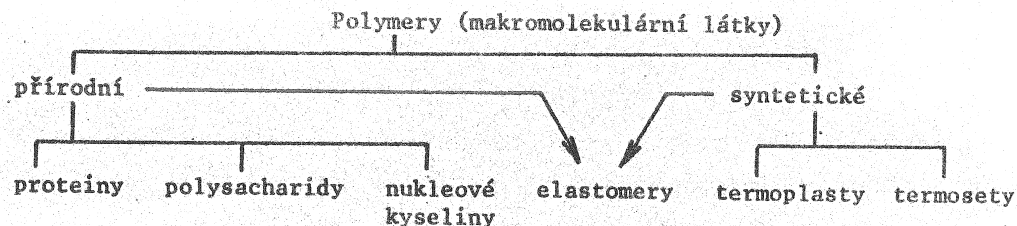
Mužem, který učinil rozhodující krok k poznání skutečné struktury polymerů, byl H. Staudinger (Nobelova cena 1953). Na základě vlastních experimentálních výsledků i prací svých předchůdců v r. 1922 postuloval, že polymery sestávají z mimořádně velkých řetězovitých molekul, v nichž jsou stavební jednotky vázány kovalentními vazbami. Staudinger se svými spolupracovníky rovněž upozornil na vztah mezi viskozitou polymerního roztoku a molekulovou hmotností polymeru.



Otto Wichterle and Drahoslav Lim published their work "Hydrophilic gels for biological use" in the journal Nature in 1959 - polymethyl methacrylate (PMMA)

The PET bottle was patented in 1973 by Nathaniel Wyeth





Elastomery jsou polymery, které snadno podléhají velké reverzibilní deformaci při aplikaci malého napětí.

Plasty bývají definovány jako polymery, které jsou schopné změnit tvar při působení síly a udržet si získaný tvar i po odstranění působící síly, tj. materiály, u nichž napětí způsobí nevratnou deformaci. Dělí se na termoplasty a termosety.

Termoplasty měknou při zahřátí nad určitou teplotu. Lze je vytvarovat ve formě, v níž ztvrdnou po vychladnutí. Tento proces lze opakovat.

Termosety se stávají permanentně tvrdými nad určitou teplotou a neměknou opětovným zahřátím (jsou obvykle síťované).

Příkladem syntetických elastomerů jsou styren-butadienový kaučuk, polychloropren a polyurethany. Typickými termosety jsou fenol-formaldehydové pryskyřice, polyesterové pryskyřice;

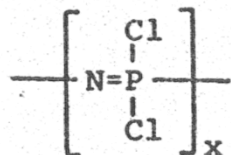
termoplasty jsou např. polyethylen, polypropylen, polymethylmethakrylát, polyvinylchlorid, polystyren.

Syntetické polymery lze také dělit na organické a anorganické. K anorganickým polymerům se řadí ty, které ve svém základním řetězci mají podstatně (příp. monopolně) zastoupeny také jiné atomy, než jenom typické tři "řetězotvorné" atomy organické chemie - uhlík, dusík a kyslík. Typickými zástupci anorganických polymerů jsou polysiloxany, zvané silikony:



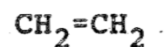
Lze je připravit v celé škále vlastností. Je možno je síťovat a připravit tak prakticky významné elastomery (silikonové kaučuky).

Dalšími syntetickými anorganickými polymery zasluhujícími zmínky jsou polyfosfazeny

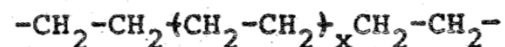


## ZÁKLADNÍ DEFINICE

Polymerní řetězec je vlastně velká molekula (makromolekula), která vznikla spojením mnoha malých molekul - monomerů (přesněji monomerních jednotek) kovalentními vazbami. Základní podmínkou pro to, aby malá molekula mohla být monomerem, je přítomnost dvou nebo více vazebných míst v molekule, které umožňují spojení monomerních molekul do větších celků. Počet vazebných míst se nazývá funkcionalita. Např. ethylen nebo kyselina hydroxymléčná jsou dvoufunkční molekuly.



monomer



polymer

Skupina atomů  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  se nazývá strukturní jednotka nebo monomerní jednotka makromolekuly. Počet strukturních jednotek v makromolekule je polymerizační stupeň P:

Použije-li se při výstavbě makromolekuly jen jednoho typu monomeru, pak se produkt nazývá homopolymer (běžně se používá kratšího názvu polymer). Je-li řetězec tvořen ze dvou druhů monomerních jednotek, produkt se nazývá kopolymer (bipolymer). Použijeme-li tří různých monomerních jednotek, vznikne terpolymer.

Kopolymery vzniklé z bifunkčních monomerů (A a B) mohou být rozděleny do čtyř hlavních kategorií:

(a) Statistický kopolymer: distribuce monomerních jednotek podél makromolekuly je náhodná

~ AAABABBABABBBBABAABAB ~

(b) Alternační (alternující) kopolymer: monomerní jednotky se pravidelně střídají

~ ABABABABABABABABABABA ~

(c) Blokový kopolymer: je složen ze sekvencí (bloků) obsahujících jen jednu monomerní jednotku

~ AAAAAAABBBBBBAAAAAAA ~

(d) Roubovaný kopolymer: sekvence (bloky) složené z monomerních jednotek B jsou připojeny (naroubovány) na polymer-  
ní řetězec složený z monomerních jednotek A

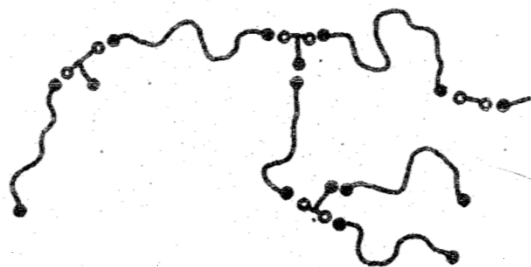
          B                  B  
          B                  B  
          B                  B  
~ AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA ~  
          B  
          B  
          B  
          B

Spojujeme-li v makromolekule vícefunkční monomery, vznikají polymery rozvětvené nebo síťované. (Na rozdíl od roubovaných kopolymerů se struktura hlavního a postranního řetězce neliší.) Pokud je polymer ještě rozpustný, je považován za větvený. Nerozpouští-li se v žádném rozpouštědle a

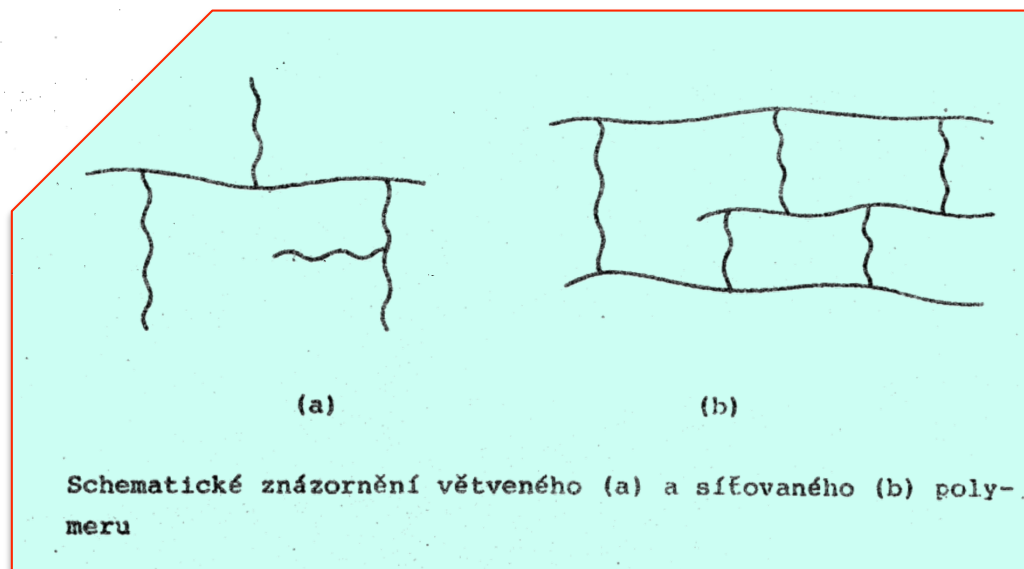
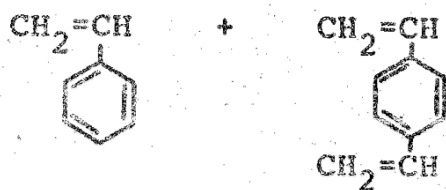
pouze botná, mluvíme o síťovaném polymeru. Při určitém kritickém stupni větvení (v bodu gelace) se část přítomných větvených molekul spojí v trojrozměrnou síť.

Síťované polymery mohou vznikat buď spojováním již existujících makromolekul nebo polyreakcemi z monomerů, mají-li některé molekuly monomeru funkčnost větší než dvě. Nejdůležitější síťovací postupy jsou tyto:

- (a) Síťování existujících řetězců - např. vulkanizace kaučuku sírou
- (b) Spojování reaktivních konců makromolekul



- (c) Síťující kopolymerizace vycházející z monomerů, např.: z dvojfunkčního a čtyřfunkčního monomeru





## ZÁKLADNÍ REAKCE VEDOUcí K POLYMERŮM

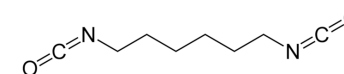
Makromolekulární látky (polymery) vznikají reakcemi, které lze rozdělit do dvou skupin:

- (a) stupňovitá polymerizace (step-growth polymerization)
- (b) adiční (řetězová) polymerizace.

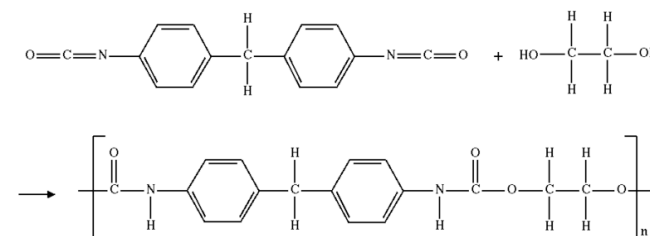
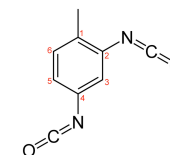
Stupňovitá polymerizace zahrnuje jak reakce polykondenzační (např. reakci diolů s dikarbonovými kyselinami, kdy je vznik polymeru doprovázen vydělením malých molekul – např. vody), tak stupňovité reakce, při nichž k vydělení malých molekul nedochází (např. vznik polyurethanů reakcí diisokyanátů s dioly).

Adiční (řetězová) polymerizace je charakterizována tím, že jediný iniciační krok (např. vznik radikálu) má za následek řetězové připojování molekul monomeru za vzniku polymeru.

Hexamethylene diisocyanate



Toluene-2,4-diisocyanate



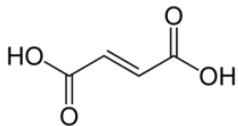
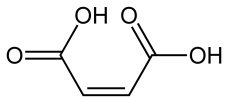
### 1.3.1 STUPŇOVITÁ POLYMERIZACE

Jak jsme se už zmínili, je pro vznik polymeru rozhodující funkcionalita monomeru. Použijeme-li bifunkčních monomerů, vznikne lineární řetězec polymeru. Uvažujme reakci diolu s dikarbonovou kyselinou



Prvním reakčním stadiem je tvorba dimeru, jenž je rovněž bifunkční. Odstraňujeme-li z reakční směsi vodu, reakční rovnováha se posunuje směrem k reakčním produktům (na pravou stranu rovnice). V dalším průběhu reakce se tvoří delší řetězce, trimery, tetramery, obecně  $\text{H}\{ \text{O-R-O-CO-R}^{\prime}\text{-CO} \}_n\text{OH}$ . Rychlost a mechanismus esterifikačních reakcí nejsou závislé na délce reagující molekuly, takže vznikne směs polymerních řetězců o vysoké molekulové hmotnosti.

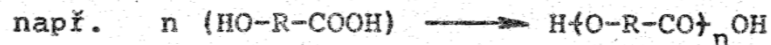
Maleinová a fumarová kyselina



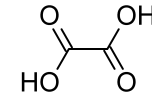
Stupňovitou polymerizací lze rozdělit do dvou základních skupin, podle typu použitého monomeru. Buď reagují dva polyfunkční monomery, z nichž každý má jen jeden druh funkčních skupin



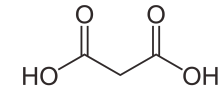
nebo reagují polyfunkční monomery, které obsahují více než jeden druh funkčních skupin



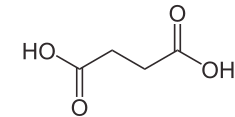
Šťavelová kyselina  
oxalic acid



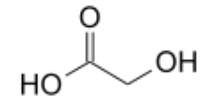
Malonová kyselina



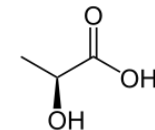
Jantarová kyselina



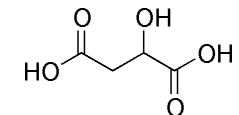
Glykolová kyselina



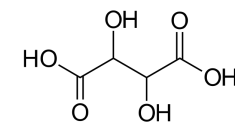
Kyselina mléčná



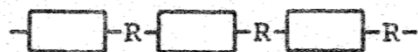
Kyselina jablečná

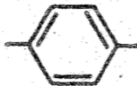


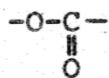
Kyselina vinná



Velké množství polymerů připravených stupňovitou polymerizací má základní strukturu



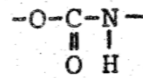
kde R bývá  $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---}$  nebo , a vazba  $\square$  je jednou ze tří skupin:



ester



amid



urethan

Již zmíněný předpoklad, že reaktivita funkčních skupin je nezávislá na délce řetězce, byl ověřen kineticky. Uvažujeme-li vznik polyesterů (např. z diolů a dikarbonových kyselin), pak - analogicky jednoduché esterifikaci - jde o kyselý katalyzovaný proces, při němž vzniká ester a voda. Má-li vzniknout podstatné množství polymeru, musí být voda odstraňována z reakční směsi. Nepřidáme-li do reakce katalyzátor (např. kyselinu p-toluensulfonovou) reakce probíhá autokatalyticky, neboť kyselina (jedna z reakčních složek) může působit jako "vlastní" katalyzátor. Kinetický průběh reakce je však pro oba případy rozdílný.

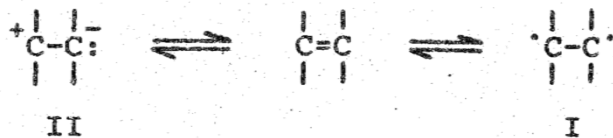
nejdůležitější rysy stupňovité polymerizace:

- (a) Kterékoli dvě molekuly v reakční směsi mohou vzájemně reagovat.
- (b) Většina monomeru se zabuduje do molekul o vyšší molekulové hmotnosti již v počátečních stádiích reakce.
- (c) Délka polymerního řetězce (molekulová hmotnost) vzrůstá s postupující konverzí.
- (d) K přípravě vysokomolekulárního polymeru je třeba dosáhnout vysoké konverze (dlouhá reakční doba).
- (e) Aktivační energie jsou středně vysoké (okolo  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a reakce nejsou silně exotermní.

## 2 ADIČNÍ (ŘETĚZOVÁ) POLYMERIZACE

Z řady nenasycených sloučenin (monomerů) typu  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$  lze snadno připravit makromolekuly. Tyto bifunkční monomery obsahují dvojnou vazbu mezi dvěma uhlíkovými atomy. Je-li tato vazba aktivována radikálovým nebo iontovým iniciátorem, dojde k jejímu přeuspořádání za vzniku aktivního centra. Na aktivním centru vzniklém touto reakcí pak probíhá růst kinetického řetězce, jenž vede k tvorbě jedné makromolekuly, jejíž růst je zastaven, je-li aktivní centrum neutralizováno terminační reakcí. Adiční polymerizace sestává ze tří detailních reakcí: (a) iniciace, tj. vzniku aktivního centra, (b) propagace, tj. růstu makromolekulárního řetězce řetězovým mechanismem, (c) terminace, tj. zastavení růstu polymerního řetězce neutralizací aktivního centra.

K iniciaci adiční polymerizace lze použít řady iniciátorů. Lze je rozdělit do tří obecných kategorií: radikálové, kationtové a aniontové. Volba nejvhodnějšího iniciátoru závisí v monomerech typu  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$  hodně na substituentech  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$ , resp. na tom, jak ovlivňují elektrony dvojnou vazbu.  $\pi$ -vazba v alkenech se může štěpit, v závislosti na iniciátoru, buď homolyticky (I), nebo heterolyticky (II)



Vliv struktury monomeru na možnost volby  
iniciátoru polymerizace

Monomer	Iniciátor		
	radikálový	aniontový	kationtový
Ethylen, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	-	+
Vinyl ethery, $\text{CH}_2=\text{CHOR}$	-	-	+
Vinylhalogenidy, $\text{CH}_2=\text{CHX}$	+	-	-
Vinylestery, $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$	+	-	-
Methakryláty, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	+	+	-
Akrylonitril, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	+	+	-
Styren, $\text{CH}_2=\text{CHPh}$	+	+	+
1,3-butadien, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	+

+ polymerizuje; - nepolymerizuje.

## Radikálová polymerizace

Radikálová polymerizace je typická řetězovitá reakce. Celková reakce je výsledkem souhry celé řady souběžných a následných elementárních reakcí. Zastoupení jednotlivých elementárních reakcí je vyjádřeno reakčním mechanismem polymerizace. Všimněme si blíže základních elementárních reakcí:

(A) *Iniciace* - vznik aktivního centra:

(a) rozpad iniciátoru, např. 2,2'-azobisisobutyronitrilu



(jako iniciátorů radikálové polymerizace lze kromě azolátek použít i peroxidů - např. dibenzoylperoxidu), persulfátů (peroxodisíranů) nebo zdroje ionizující radiace);

(b) připojení první molekuly monomeru na primární radikál vzniklý rozpadem



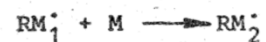
neboli



Ne všechny radikály vzniklé rozpadem reagují s molekulou monomeru. Některé zanikají vedlejšími reakcemi, např. vzájemnou deaktivací



(B) *Propagace (růst) řetězce* je charakterizována opakující se adicí monomeru k rostoucímu polymernímu řetězci. Růst probíhá rychle za vzniku lineárního polymeru.



Průměrná doba života rostoucího řetězce je krátká - řetězec o více než 1000 monomerních jednotkách může být vytvořen za  $10^{-2}$  až  $10^{-3}$  sekund. Při typické radikálové polymerizaci je koncentrace rostoucích polymerních radikálů  $\sim 10^{-8}$  mol  $l^{-1}$ .

(C) *Terminace (končení) řetězce* může nastat několika způsoby:

- (a) interakcí dvou rostoucích polymerních radikálů,
- (b) reakcí rostoucího polymerního radikálu s radikálem vzniklým rozpadem iniciátoru,
- (c) přenosem aktivního centra na jinou molekulu, např. rozpouštědlo,
- (d) interakcí s nečistotami (např. kyslíkem) nebo inhibitory (látkami zamezujícími polymerizaci).

Nejdůležitější je reakce první, tj. bimolekulární interakce dvou rostoucích polymerních radikálů. Tato reakce může probíhat dvěma způsoby:

- (a) rekombinací (reakce vedoucí ke spojení rostoucích polymerních radikálů)



- (b) disproportionací (při tomto typu končení dochází k transferu vodíkového atomu z jednoho radikálu na druhý; vznikají dva nereaktivní produkty, jeden nasycený, druhý nenasycený)





Shrňme nejdůležitější rysy radikálové polymerizace jako typického zástupce adiční polymerizace

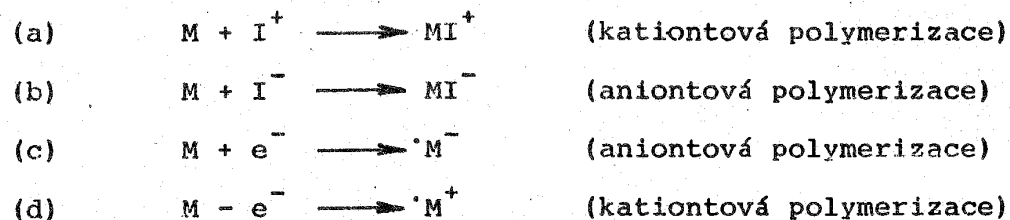
- (a) S monomerem může reagovat jen aktivní centrum (rostoucí polymerní radikál).
- (b) Koncentrace monomeru klesá plynule v průběhu reakce.
- (c) Vysokomolekulární polymer se vytvoří okamžitě na počátku polymerizace a průměrná délka řetězce se v průběhu polymerizace příliš nemění.
- (d) Dlouhá reakční doba zvyšuje výtěžek polymeru, nikoli jeho molekulovou hmotnost.

## Iontová polymerizace

Jak jsme se již zmínili, k iniciaci lze použít i iontových iniciátorů. U těchto iniciátorů závisí tvorba a stabilizace karboniového iontu nebo karbaniontu hlavně na skupině R ve vinylovém monomeru typu  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ . Kationtová iniciace je obvykle omezena na monomery obsahující elektrondonorové skupiny, zatímco iniciace aniontová vyžaduje elektronakceptorové skupiny. Vzhledem k tomu, že ionty jsou asociovány s protiiontem, má významný vliv charakter rozpouštědla. Růst řetězce bude záviset podstatně na separaci zmíněných dvou iontů. Rozpouštědla o vysoké polaritě většinou nelze použít, neboť reagují s iontovými iniciátory. Je proto třeba použít rozpouštědla o nízké dielektrické konstantě (např. methylenchlorid, THF, diethylether), což má za následek prostorovou blízkost rostoucího konce řetězce a protiiontu. Rostoucí částice jsou proto iontovými páry.

Iontové polymerizace jsou mnohem složitější než radikálové reakce. Reakční rychlosti jsou veliké, těžko reprodukovatelné. Komplikace v kinetické analýze vznikají vlivem kokatalyzátorů - přítomnost malého množství anorganické látky, např. vody, má ohromný vliv na reakční rychlost.

Iniciace iontových polymerizací může nastat jedním ze čtyř způsobů:



Typickými iniciátory kationtové polymerizace jsou buď klasické kyseliny ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ) nebo Lewisovy kyseliny či Friedel-Craftsovy katalyzátory ( $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ). Typickými iniciátory aniontové polymerizace jsou  $KNH_2$ , n-butyllithium, Grignardova činidla, alkoholáty alkalických kovů.

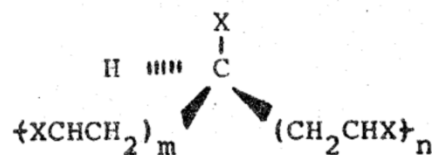
Jaké jsou podstatné rysy, jimiž se iontové polymerizace odlišují od radikálových?

(a) Iniciační reakce iontové polymerizace se vyznačuje velmi nízkou aktivační energií, takže celková rychlost polymerizace závisí na teplotě jen málo. V mnoha případech probíhají polymerizace při teplotách  $-70$  až  $-100^\circ C$  vysokou rychlostí.

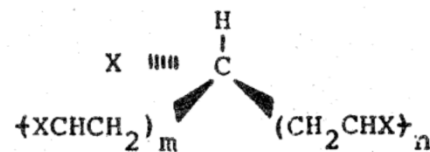
(b) Iontová polymerizace se vyznačuje nepřítomností vzájemné terminace rostoucích řetězců (stejně nabitě konce se odpuzují). Ke končení dochází pouze vlivem nečistot, nebo záměrně přidaných látek (alkoholy, voda, kyseliny, aminy), které mohou s ionty reagovat za vzniku neutrální sloučeniny nebo málo účinného iontu.

## STEREOREGULÁRNÍ POLYMERY

Je známo, že při polymerizaci asymetrického vinylového monomeru  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  každý terciární uhlíkový atom v řetězci může být považován za chirální centrum, protože obě části řetězce se liší délkou ( $m \neq n$ ).



(i)

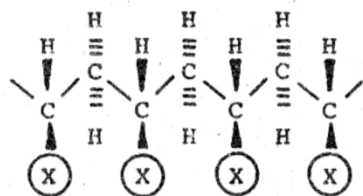


(ii)

Je-li každý terciární uhlíkový atom v řetězci asymetrický, bylo by možno předpokládat, že polymer bude opticky aktivní. Uhlíkové řetězce polymerů (znázorněné výše) obvykle nevykazují optickou aktivitu, neboť dva dlouhé řetězce jsou si příliš podobné. Optická aktivita klesne na zanedbatelně nízkou hodnotu.

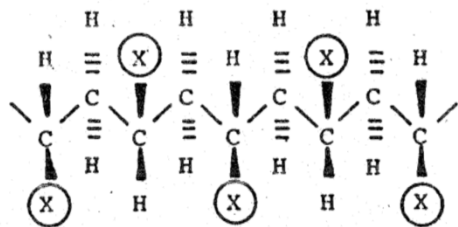
Oběma formám (i) a (ii) mohou být přiřazeny d- a l- konfigurace, které nesouvisejí s optickou aktivitou a pouze se vztahují k tomu, zda skupina X je umístěna pod nebo nad řetězcem v planární projekci. Řazení d- a l- jednotek podél polymerního řetězce určuje jeho takticitu. Rozeznáváme polymery izotaktické, syndiotaktické a ataktické

(a) Izotaktický polymer. Je-li polymerní řetězec znázorněn v plně expandované planární zig-zag konformaci a má-li každý uhlíkový atom v řetězci substituenty ve stejném uspořádání (na stejnou stranu roviny), nazýváme jej izotaktickým.



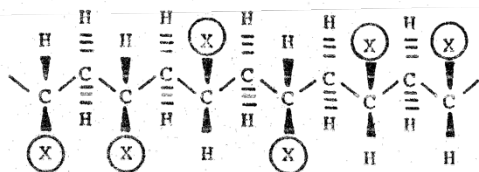
dddd

(b) Syndiotaktický polymer. Řetězce nazýváme syndiotaktickými, leží-li po sobě následující substituenty střídavě nad a pod rovinou.



dldld

(c) Ataktický (heterotaktický) polymer. Je-li uspořádání substituentů na terciárních uhlíkových atomech řetězce náhodné, nazýváme polymer ataktickým.



V závěru této části definujeme ještě pojmy konformace a konfigurace. Termínu konformace použijeme tehdy, budeme-li hovořit o trojrozměrném geometrickém uspořádání polymeru, které se mění rotací kolem jednoduchých vazeb. Identický význam měl ve starší literatuře termín konfigurace; zde jej však vyhradíme pro popis řetězců, kde geometrické variace může být dosaženo jen přerušením kovalentní vazby.

#### 1.4 KOPOLYMERIZACE

Polymerizujeme-li směs různých monomerů, získáme zpravidla makromolekuly, na jejichž stavbě se podílejí všechny monomerní složky výchozí směsi. V extrémním případě lze polymerizací např. dvou monomerů  $M_1$  a  $M_2$  získat dva druhy makromolekul - jedny sestávající pouze z monomerních jednotek  $M_1$ , druhé jen z monomerních jednotek  $M_2$ ; jinými slovy, získáme směs dvou homopolymerů. Opačný extrém nastane tehdy, je-li kopolymerizace preferována před homopolymerizací tak silně, že nezávisle na koncentraci monomerů ve výchozí směsi vznikají makromolekuly, v nichž se monomerní jednotky  $M_1$  a  $M_2$  pravidelně střídají.