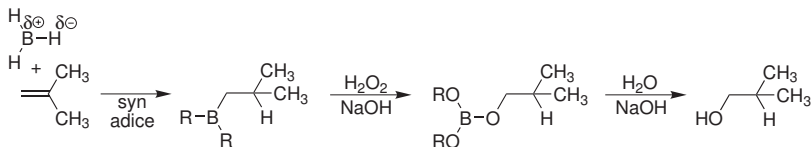
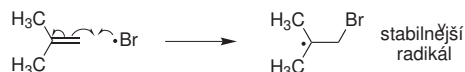
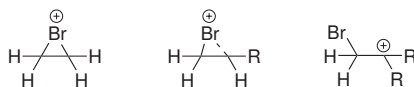


adice BH_3 :**radikálová adice HBr :***iniciace:**propagace:*

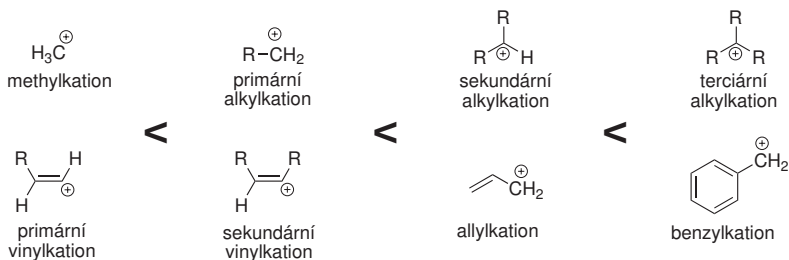
Markovnikovovým pravidlem se řídí také adice, jejichž meziproduktem není karbokation, ale tříčlenný kation vzniklý adicí elektrofilu na dvojnou vazbu (Br^+ , Hg^{2+}). V případě, že původní dvojná vazba byla nesymetricky substituována, je vazba elektrofilu k atomu, na kterém je kladný náboj lépe stabilizován substituenty, *delší* a *slabší* a při ataku nukleofilu tato vazba také snadněji praská. V případě velice dobré stabilizace kladného náboje substituenty může vazba elektrofilu k tomuto atomu úplně zaniknout a vzniká diskrétní karbokation (s důsledky pro stereospecificitu adice nukleofilu).

**Meerweinovy-Wagnerovy přesmyky karbokationů**

Karbokationty, jež často vznikají jako meziprodukty elektrofilních adicí na dvojnou vazbu, podléhají relativně snadno přesunům skupin ze sousedících atomů na kladně nabitý atom uhlíku. Přesmyky mají nízkou aktivační energii, hnací silou reakce je vznik stabilnějšího karbokationtu:

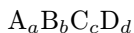


Pořadí stability karbokationtů



Index nenасыcenosti

Hodnota, která určuje počet kruhů nebo násobných vazeb přítomných v molekule (trojná vazba se započítává jako dvě dvojně vazby). Index nenасыcenosti lze stanovit ze sumárního vzorce sloučeniny. Pro sloučeninu o složení:



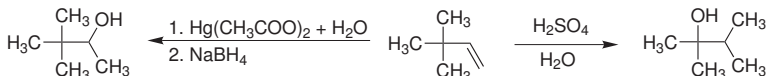
kde A zastupuje jednovazné prvky (H, F, Cl, Br, I), B dvojvazné (O, S, Se), C trojvazné (N, P) a D čtyřvazné atomy (C, Si) lze index nenасыcenosti i vypočítat podle vzorce:

$$i = \frac{c - a}{2} + 0 \cdot b + d + 1$$

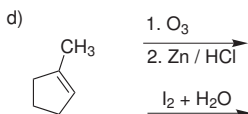
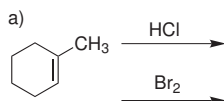
Pro sloučeninu $\text{C}_6\text{H}_6\text{ONI}$ (např. 4-amino-2-jodfenol) je $i = 4$ (jeden cyklus a tři dvojně vazby).

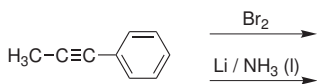
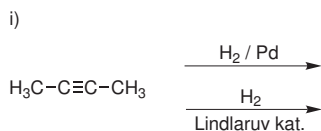
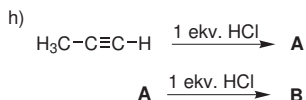
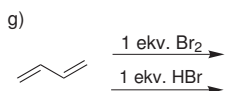
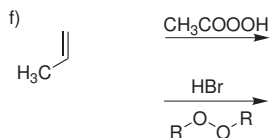
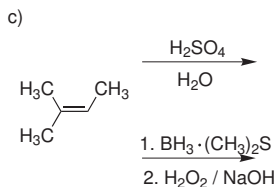
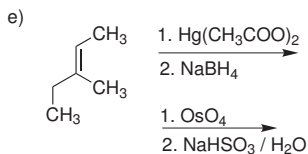
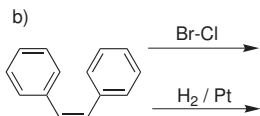
Příklady:

- Vysvětlete vznik různých produktů a napište mechanismus reakcí:

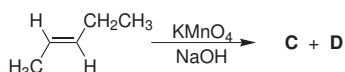
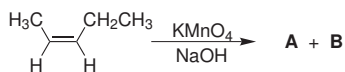


- Doplňte produkty včetně jejich prostorového uspořádání:



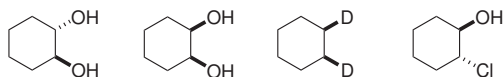


3. Doplňte produkty dihydroxylace a určete stereochemický vztah mezi produkty:

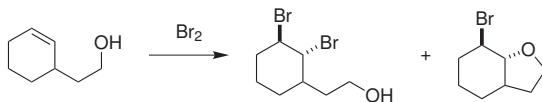


4. Uvažujte adici Br_2 na *cis*- a *trans*-but-2-en. Která výchozí látka poskytne racemickou směs a která mesosloučeninu?

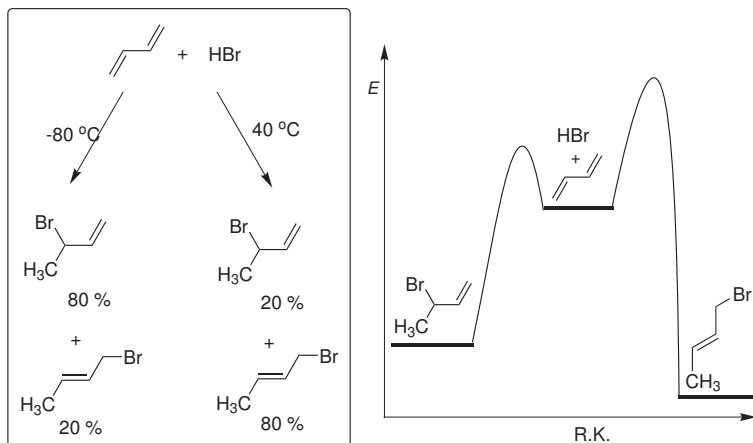
5. Jak byste připravili následující sloučeniny z cyklohexenu?



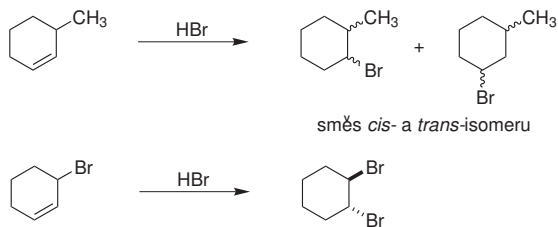
6. Vysvětlete vznik produktů:



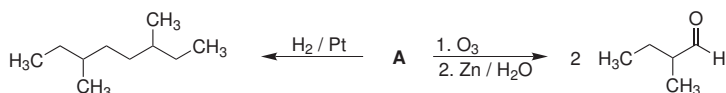
7. Vysvětlete vznik dvou produktů adice HBr na buta-1,3-dien a teplotní závislost zastoupení jednotlivých produktů! Co se stane, když reakční směs po reakci proběhlé při $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zahřejeme $40\text{ }^{\circ}\text{C}$? Jaká změna nastane, když na směs vzniklou reakcí při $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ochladíme v přítomnosti katalytického množství ZnCl_2 nebo FeCl_3 (obojí Lewisovy kyseliny) na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$? Co se stane, když se stopami Lewisovy kyseliny zahřejeme čistý 3-brombut-1-en nebo 1-brombut-2-en?



8. Limonen je sloučenina přítomná v kůře citrusových plodů. Působením přebytku vodíku na limonen v přítomnosti platinového katalyzátoru vzniká 1-isopropyl-4-methylcyklohexan. Ozonizací limonenu vzniká 3-acetyl-6-oxoheptanal a formaldehyd. Nakreslete strukturální vzorec limonenu na základě těchto znalostí!
9. Jaký produkt vznikne hydroborací hex-1-ynu a následnou oxidací meziproduktu peroxidem vodíku v bazickém prostředí? Napište rovnice obou reakcí!
10. Reakce cyklohexenu s bromem ve vodném roztoku chloridu sodného poskytuje kromě *trans*-1,2-dibromcyklohexanu také *trans*-2-bromcyklohexanol a *trans*-1-chlor-2-bromcyklohexan. Vysvětlete vznik těchto produktů!
11. Reakcí HBr s 3-methylcyklohexenem vzniká směs čtyř produktů – *cis*- a *trans*-1-brom-3-methylcyklohexanu a *cis*- a *trans*-1-brom-2-methylcyklohexanu. Při analogické reakci HBr s 3-bromcyklohexenem vzniká výlučně *trans*-1,2-dibromcyklohexan. Vysvětlete toto pozorování!

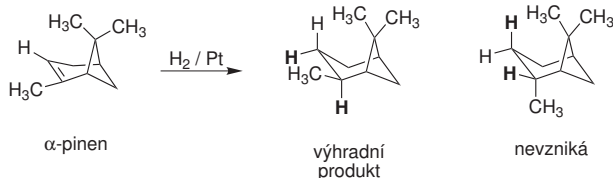


12. Nvrhněte strukturu sloučeniny **A**:

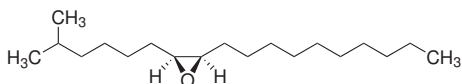


13. Uhlovodíky **A**, **B** a **C** mají stejný sumární vzorec C₆H₁₀. Všechny tři sloučeniny odbarvují roztok Br₂ v tetrachlormethanu. Při zavádění těchto uhlovodíků do amoniakálního roztoku AgNO₃ pouze sloučenina **A** poskytuje sraženinu. Látky **A** a **B** působením přebytku vodíku v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru poskytují hexan. Sloučenina **C** za stejných podmínek reaguje pouze s jedním ekvivalentem H₂ za vzniku uhlovodíku C₆H₁₂. Oxidace sloučeniny **A** horkým roztokem KMnO₄ vede ke vzniku kyseliny pentanové. Ze sloučeniny **B** za těchto podmínek vzniká kyselina propanová a ze sloučeniny **C** kyselina adipová (hexan-1,6-diová). Jaká je struktura uhlovodíků **A**, **B** a **C**?
14. Nenasycený uhlovodík C₆H₁₀ se vyskytuje ve formě dvou enantiomerů. Jeho katalytickou hydrogenací v přítomnosti přebytku vodíku vzniká achirální produkt C₆H₁₂. Ozonizací původního uhlovodíku vzniká dialdehyd C₆H₁₀O₂. Nakreslete strukturu nenasyceného uhlovodíku C₆H₁₀! Je dialdehyd C₆H₁₀O₂ (produkt ozonizace) chirální?
15. Reakcí hex-1-ynu s NaNH₂ vzniká sloučenina **A**, která působením jodmethanu poskytne látku **B**. Hydrogenací látky **B** na Lindlarově katalyzátoru vzniká za spotřeby jednoho ekvivalentu H₂ látka **C**, zatímco redukce látky **B** sodíkem v amoniaku vede k látce **D**. Jak látka **C** tak látka **D** se štěpí ozonem a následující redukcí se zinkem v kyselině octové na směs aldehydů **E** a **F**. Nakreslete struktury všech jmenovaných látek a jednotlivé reakce!

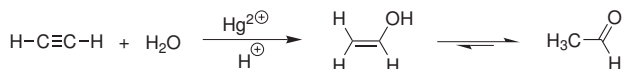
16. Navrhněte struktury uhlovodíků, které by vyhovovaly následujícím kritériím:
- (a) Uhlovodík o sumárním vzorci C_6H_{10} neobsahuje trojnou vazbu, je chirální a hydrogenací poskytuje achirální uhlovodík C_6H_{14} .
- (b) Uhlovodík se sumárním vzorcem C_5H_8 je chirální a katalytickou hydrogenací poskytuje achirální uhlovodík C_5H_{10} .
17. Katalytická hydrogenace α -pinenu probíhá se *syn* stereochemií. Vysvětlete, proč však k adici H_2 dochází pouze z jedné strany dvojně vazby! Příchozí atomy vodíku jsou vyznačeny tučně.



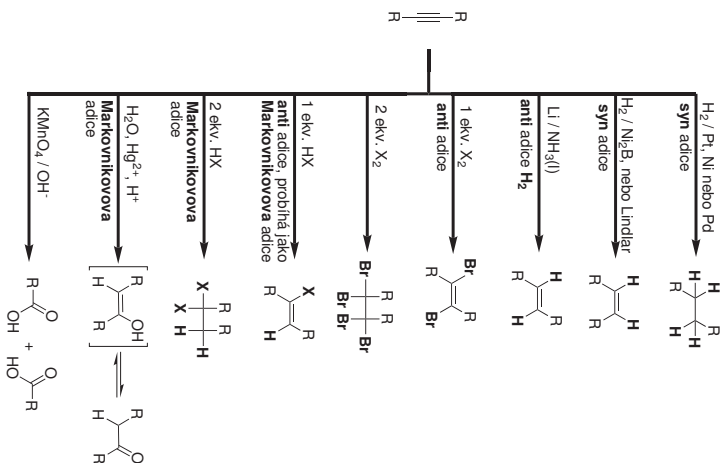
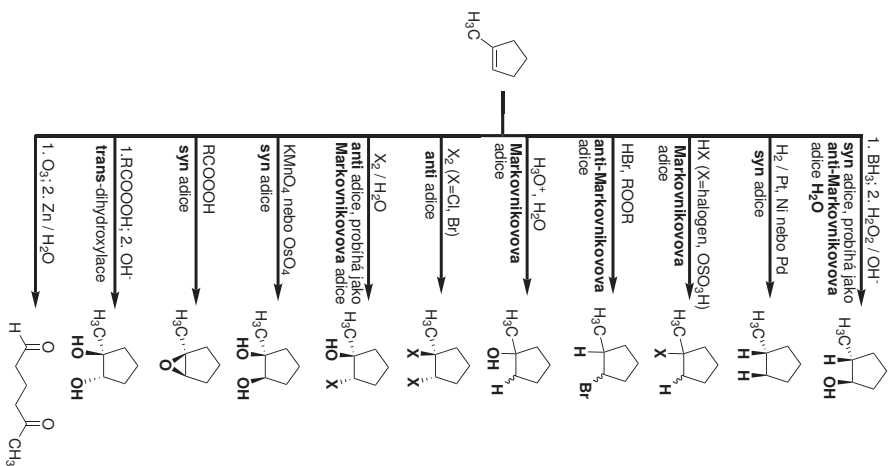
18. Jak byste z acetyleny připravili feromon samičky bekyně velkohlavé?



19. Pokuste se s využitím znalosti mechanismu oxymerkurace napsat mechanismus Kučerovy reakce – rtuťnatými ionty katalyzované adice vody na acetylen za vzniku acetaldehydu (ethanalu)!



Přehled adičních reakcí alkenů a alkynů



Kinetické a termodynamické řízení reakcí

Existují reakce, které mohou poskytovat různé produkty v závislosti na podmínkách (teplotě, reakční době). Předpokládejme, že z látky A mohou dvěma reakčními cestami vzniknout produkty B a C:



- **Kinetikou řízené reakce**

Poměr produktů B a C je dán rychlostí jejich vzniku z A. Rychlost vzniku produktu závisí na výšce energetické bariéry (aktivační Gibbsově energii ΔG^\ddagger) pro danou reakci. Kinetické řízení se uplatní obvykle při nízké teplotě a krátkých reakčních dobách. Rychlostní konstantu lze vypočítat podle:

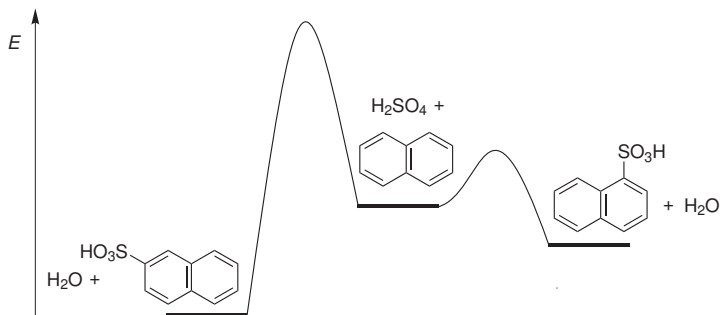
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

- **Termodynamicky řízené reakce (rovnováhou řízené reakce)**

Transformace A na produkty jsou zvrátelné a rovnovážné reakce. Za rovnovážných podmínek poměr produktů B a C je dán reakční Gibbsovou energií $\Delta_r G^\circ$ (jejich termodynamickou stabilitou), nikoliv rychlostí vzniku. Pozice rovnováhy (velikost rovnovážné konstanty K) závisí na reakční Gibbsově energii:

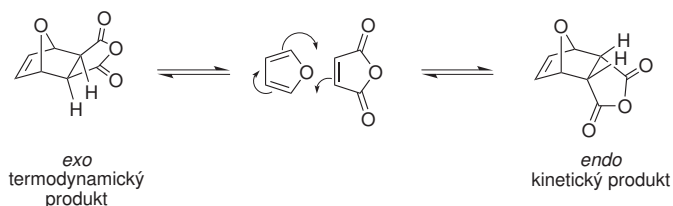
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Termodynamické řízení se uplatní obvykle při vyšších teplotách nebo dlouhých reakčních časech. Může ovšem také nastat případ, kdy vznik kinetického produktu je vratná reakce a vznik termodynamického produktu probíhá nevratnou reakcí. Příkladem reakce, která vykazuje rozdílné produkty v závislosti na podmínkách, je sulfonace naftalenu.



Za nízké teploty je vznik produktu určen rychlostí sulfonace, přičemž sulfonace do polohy 1 vykazuje nižší aktivační bariéru. Sulfonace je však zvrtná reakce, za zvýšené teploty dochází k rychlejšímu ustavení rovnováhy mezi produkty a reaktantem, v reakční směsi převládá nejstabilnější struktura – naftalen-2-sulfonová kyselina.

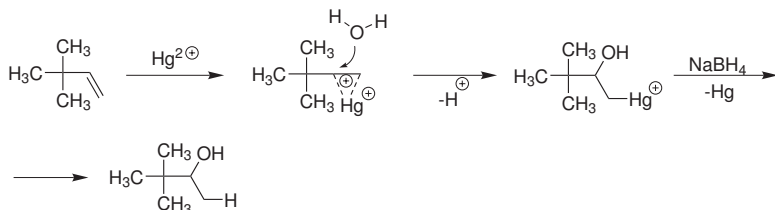
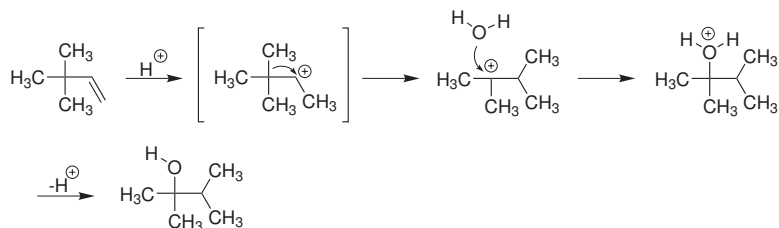
Podobným příkladem je i Dielsova-Alderova reakce, která patří mezi [2+4] cykloadiční reakce. Uvedme zvrtnou reakci furanu s anhydridem kyseliny maleinové:



Vznik jednotlivých stereoizomerů cykloaduktu je dán rozdílným způsobem přiblížení dienofilu (v tomto případě maleinanhydridu) k molekule dienu (furanu). Při *endo*-přiblížení reaktantů se uplatňuje sekundární interakce π -systémů reagujících molekul, která snižuje aktivační energii reakce. Naopak vznik *endo*-cykloaduktu probíhá pomaleji, protože se zde neuplatní zmíněná interakce π -orbitalů, produkt je však termodynamicky stabilnější díky menšímu napětí v molekule.

Autorské řešení příkladů

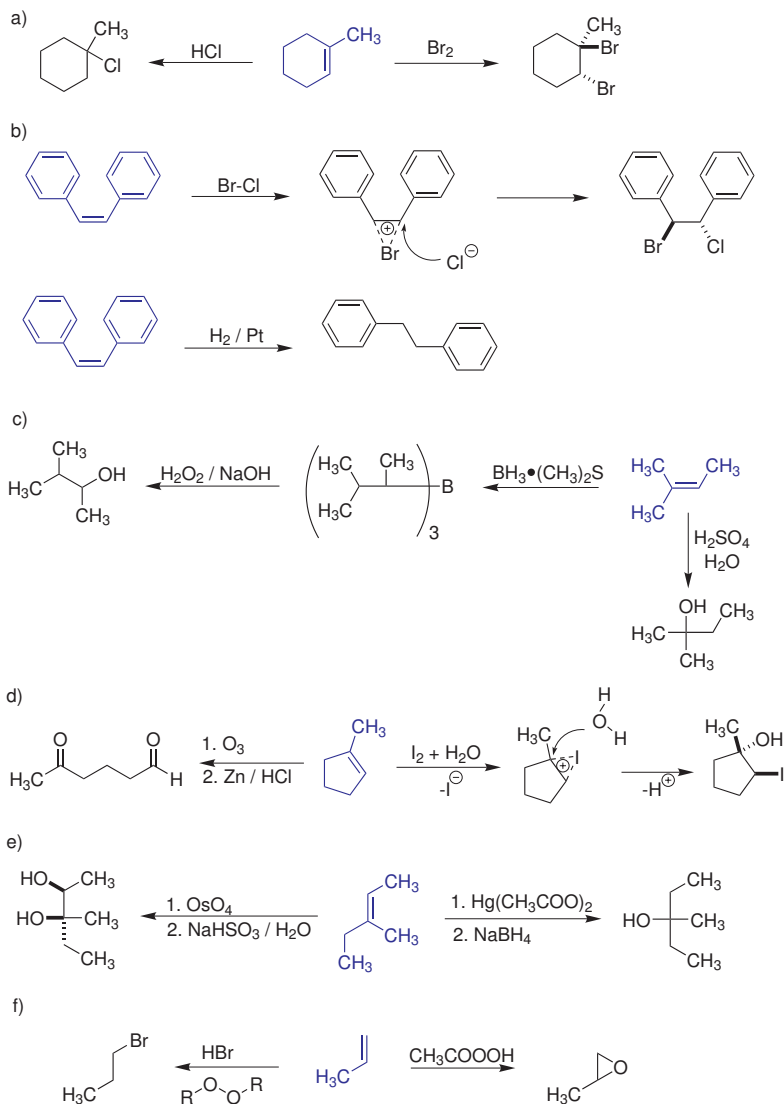
1. Obě reakce poskytují produkt adice vody na výchozí látku. Při kyselinou katalyzované hydrataci vzniká jako meziprodukt sekundární karbokation, který za podmínek reakce přesmykuje na stabilnější terciární karbokation, který následnou reakcí s vodou poskytuje výsledný alkohol. Při reakci alkenů s Hg^{2+} vzniká tříčlenný kation, ve kterém se nevyvine na atomu uhlíku celý kladný náboj a nedojde tedy k přesmyku. Interakce dvojných vazeb s Hg^{2+} vede ale přesto k dostatečnému elektronovému zředění, aby mohl být atom uhlíku napaden nukleofilem. Rtuť je následně z meziproduktu reduktivně odstraněna (oxymerkurace-demerkurace).



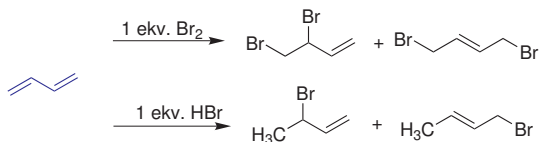
2. Poznámky k některým reakcím:

- Adice interhalogenu – BrCl se polarizuje na Br^+ a Cl^- , vzniká bromoniový kation, který je z opačné strany napadán nukleofilním chloridovým aniontem. Výsledkem je anti adice podle Markovnikova pravidla.
- Boran existuje dimerní formě, která reaguje s násobnými vazbami pomalu. Při hydroboracích se často využívají komplexy boranu s Lewisovými bázemi (jako jsou ethery nebo sulfidy), které reagují rychleji.
- Lindlarův katalyzátor je chemicky deaktivovaný hydrogenační katalyzátor, pomocí kterého lze hydrogenovat alkyňy pouze do stádia

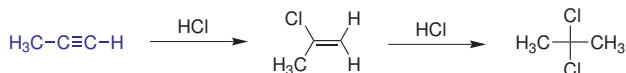
alkenu s *cis* (*E*) konfigurací. Využívá se toho, že se alkyňy obvykle hydrogenují rychleji než alkeny. U běžných hydrogenačních katalyzátorů se tento rozdíl díky jejich vysoké aktivitě neprojeví a reakce vede k úplné hydrogenaci do stádia alkanu. Dvouelektronová redukce alkyňů alkalickými kovy vede k alkenům s konfigurací *E*.



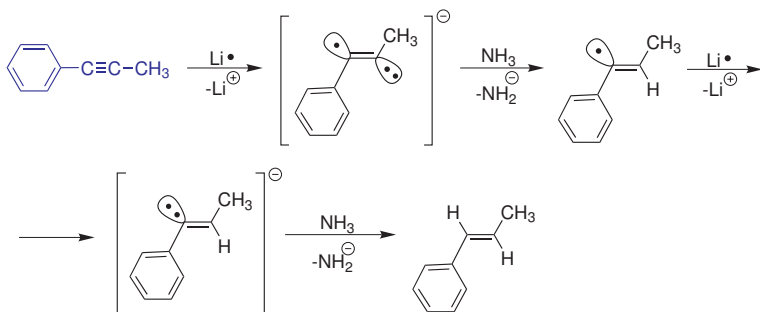
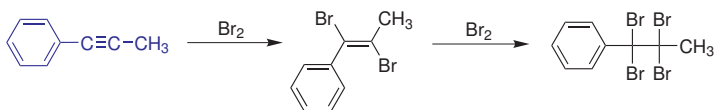
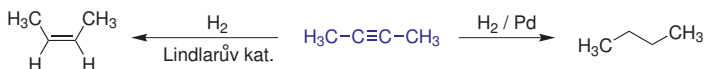
g)



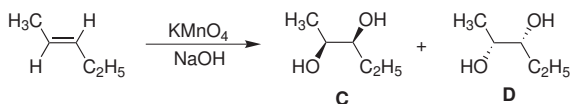
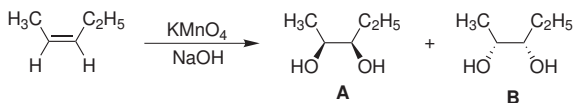
h)



i)

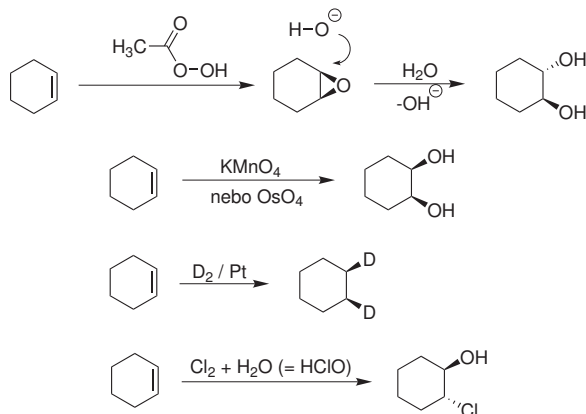


3. Produkty **A** a **B** jsou ve vzájemném vztahu enantiomerů, stejně jako dvojice **C** a **D**. Všechny ostatní dvojice jsou ve vztahu diastereomerů.

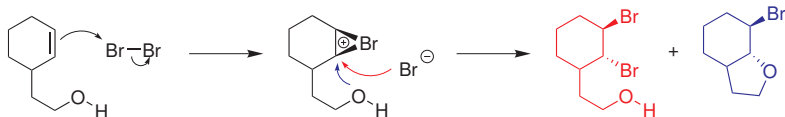


4. Mesosloučeninu poskytne při *anti* adici bromu *trans*-but-2-en, *cis* isomer poskytne směs enantiomerů.

5. Řešení:



6. Dvojná vazba způsobí polarizaci Br_2 na Br^+ a Br^- , následně vzniklý bromoniový kation může reagovat jak s Br^- (*anti* adice), tak intramolekulárně s nukleofilním atomem kyslíku v OH skupině. Výsledkem je opět *trans* uspořádání Br a atomu kyslíku. Intramolekulární reakce probíhají často rychleji než reakce intermolekulární, zvláště pokud zahrnují pětičlenný nebo šestičlenný transitní stav.



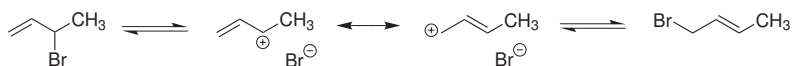
7. Adicí H^+ na konjugovaný dien vzniká v souladu s Markovnikovovým pravidlem substituovaný allylový kation, pro který můžeme napsat dvě rezonanční struktury:



Struktura **A** bude přispívat k výslednému hybridu více než struktura **B**, protože struktura **B** zahrnuje primární karbokation, kdežto **A** je

sekundární karbokation. Na druhém atomu uhlíku je proto větší parciální kladný náboj a bromidový anion bude tento atom uhlíku snadněji napadat, což povede k 1,2-adici. Vzniklý produkt je však méně stabilní než 1,4-adukt, protože obsahuje dvojnou vazbu nesoucí menší počet donorních alkylových skupin.

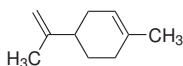
Oba produkty ale budou v rovnováze s karbokationtem, z něhož vznikly – díky relativní stabilitě allylového kationtu a schopnosti bromu odstupovat jako bromidový anion je poslední reakce zvrtná (allylhalogenidy proto také poskytují S_N1 a $E1$ reakce). Ustavení rovnováhy však znamená, že bude existovat možnost přeměny jednoho aduktu na druhý skrze společný allylový kation:



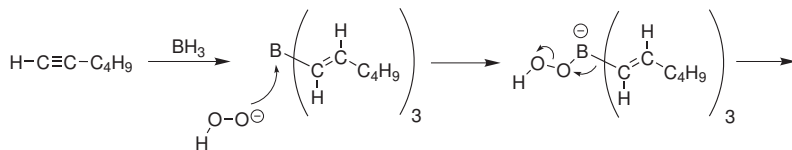
Při dostatečně dlouhé reakční době nebo za zvýšené teploty se ve směsi ustálí rovnováha, v níž převládne nejstabilnější látka – 1,4-adukt.

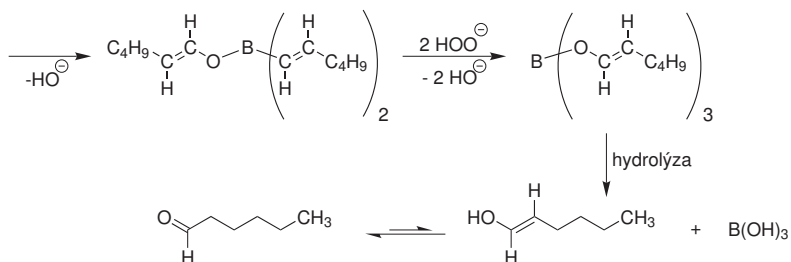
Lewisova kyselina ve směsi urychluje ustavení rovnováhy. Když reakční směs vzniklou adicí HBr při nízké teplotě zahřejeme, ustálí se po čase rovnováha a složení směsi bude stejné, jako by adice proběhla za zvýšené teploty. Ochlazením směsi nedojde k výraznější změně složení. Pokud zahřejeme s katalyzátorem jeden nebo druhý produkt, vznikne identická směs 1,2- a 1,4-aduktů se složením odpovídajícím směsi po adici za zvýšené teploty.

8. Struktura limonenu:

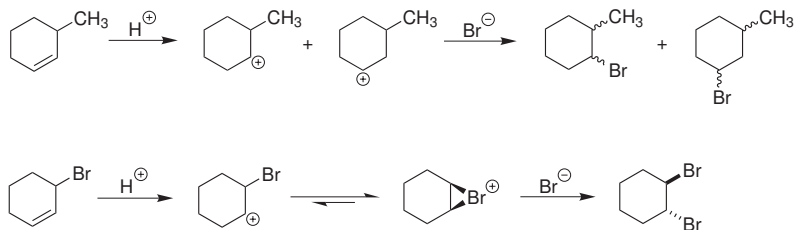


9. Primárně vznikne hexanal v enol formě, ketoforma však bude ve směsi převládat.

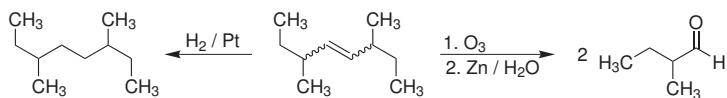




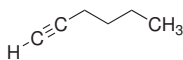
10. Jediným elektrofilním činidlem přítomným ve směsi je brom, který reakcí s alkenem v prvním kroku poskytne bromoniový kation, který může dále reagovat s nukleofilem, vždy ve smyslu anti adice. V tomto případě máme ve směsi tři možné nukleofily: bromidový anion, chloridový anion a vodu jako rozpouštědlo.
11. Protonací 3-methylcyklohexenu vznikají dva sekundární karbokationty, jež se příliš neliší stabilitou. Oba kationty mohou být napadány nukleofilem z obou stran roviny šestičlenného cyklu. Výsledkem bude adice HBr bez výraznější stereoselektivity a regioselektivity. Protonace 3-bromcyklohexenu v pozici číslo 1 poskytuje karbokation, v němž může s využitím volného elektronového páru atomu bromu vzniknout tříčlenný bromoniový kation, který je obvykle, podobně jako při adici Br₂ na dvojnou vazbu, napadán nukleofilem pouze z jedné strany roviny původní dvojně vazby. Vznik bromoniového kationtu stabilizuje karbokationt, protonace 3-bromcyklohexanu v pozici č. 1 má proto také nižší aktivační energii a probíhá rychleji, než protonace druhého atomu dvojně vazby.



12. Na základě produktů těchto reakcí nemůžeme určit, zda je konfigurace na dvojně vazbě *cis* nebo *trans*:



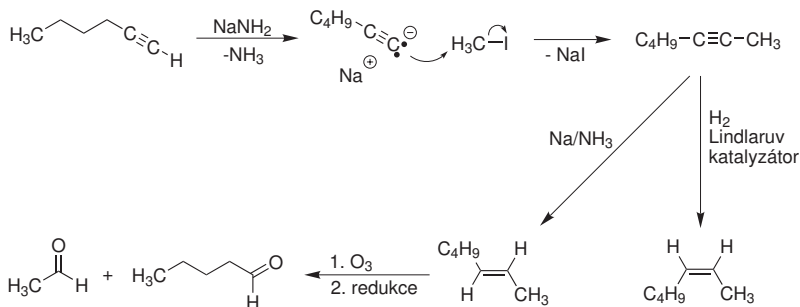
13. Index nenasycenosti těchto uhlovodíků je 2 (trojná vazba, dvě dvojně vazby nebo jeden cyklus a jedna dvojná vazba). Počet cyklů v molekule se projeví ve spotřebě vodíku při hydrogenaci. Sraženinu s amoniakálním roztokem Ag^+ bude tvořit pouze sloučenina s koncovou trojnou vazbou. Pozici násobných vazeb určíme také podle produktů oxidace KMnO_4 (kyselina mravenčí je za podmínek reakce ihned oxidována na CO_2 a H_2O). Na základě těchto reakcí nemůžeme určit, zda je konfigurace na dvojně vazbě ve sloučenině **B** *cis* nebo *trans*:

**A****B****C**

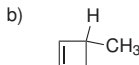
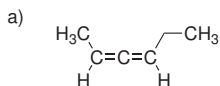
14. Existuje více chirálních uhlovodíků daného sumárního vzorce, podmínkám však vyhovuje pouze jeden z nich. Produkt ozonizace je chirální:



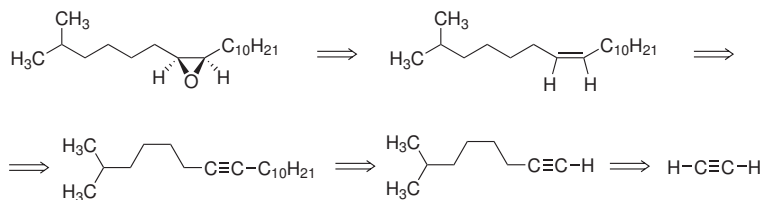
15. Řešení:



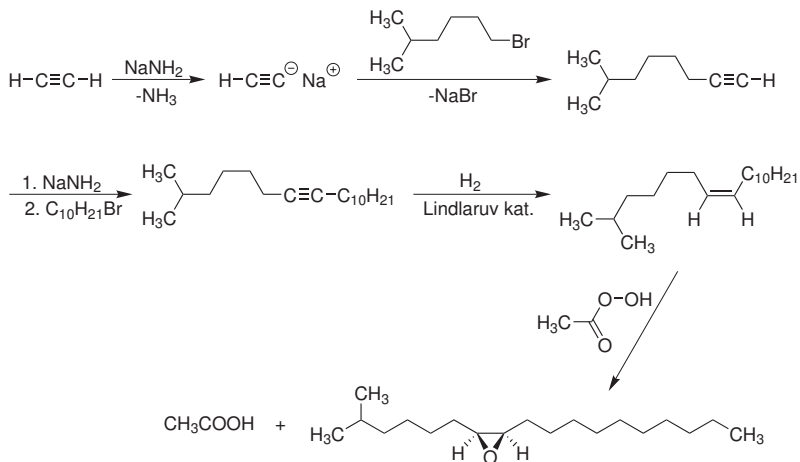
16. Řešení:



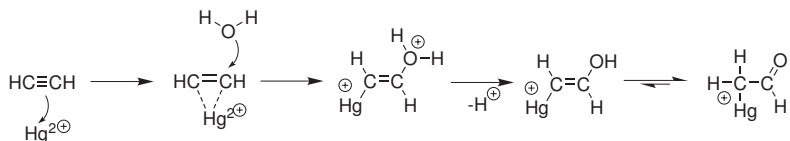
17. Při heterogenní katalytické hydrogenaci musí dojít k adsorpci nenasyčeného uhlovodíku na povrch kovu, ve kterém je vodík rozpuštěn. V případě α -pinenu brání adsorpci z jedné strany molekuly methylenový můstek se dvěma methylovými skupinami. Molekula se bude adsorbovat přednostně na opačné straně, kam se také z kovu bude adovat molekula vodíku. Může nastat také opačný případ, kdy skupina usnadňuje sorpci a určuje tím příchod molekuly vodíku ze stejné strany (například -OH skupina).
18. Látku můžeme jednoduše připravit pomocí známých reakcí. Při navrhování způsobu přípravy můžeme provést retrosyntetickou analýzu, kdy postupujeme od produktu k výchozím látkám. Produkt připravíme epoxidací (působením peroxokyseliny) *cis*-alkenu **A**, který lze připravit m.j. částečnou hydrogenací alkyňu **B** pomocí Lindlarova katalyzátoru. Alkyň **B** připravíme z acetyleny ve dvou krocích deprotonací koncové C-H vazby silnou bází a reakcí acetylidového aniontu s příslušným alkyhalogenidem (nukleofilní substituce).



syntéza:



19. Produktem oxymerkurace je rtuť substituovaný vinylalkohol, který bude v rovnováze se svou ketoformou (oxoformou):



Přechod ketoformy na enolformu zahrnuje odštěpení protonu z α -atomu uhlíku. Podobně jako proton se může uvolnit rtuťnatý kation, který může opět vstoupit do reakce (vystupuje jako katalyzátor).

