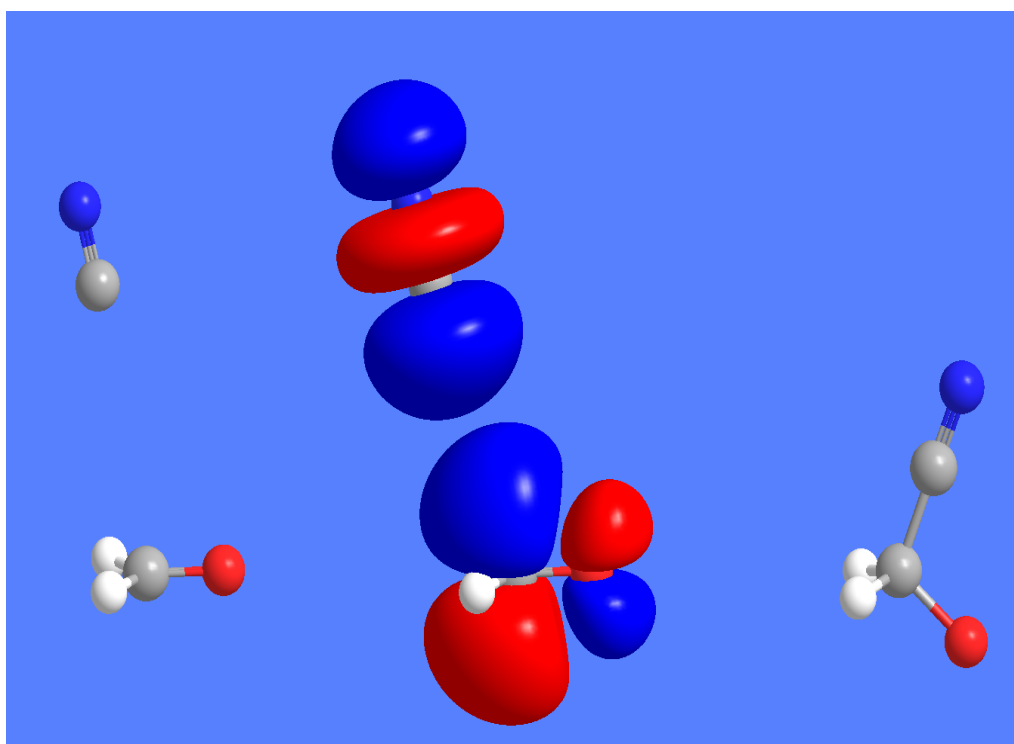
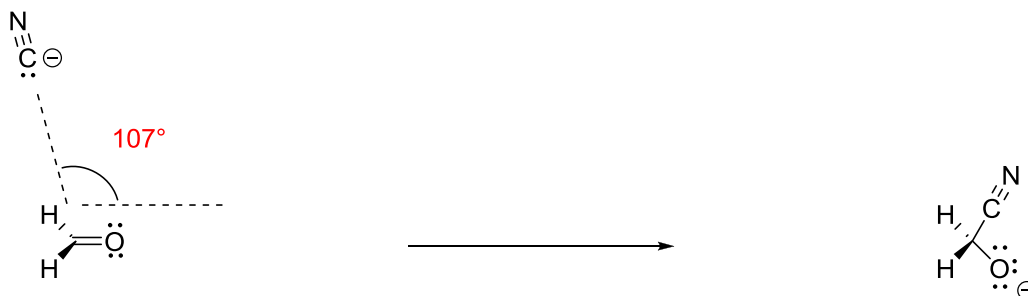


Během **nukleofilní adice na karbonylovou skupinu** přistupuje nukleofil shora nebo zdola pod tzv. **Bürgiho-Dunitzovým úhlem**, jehož hodnota je přibližně **107°**. Obrázek nám ukazuje tuto situaci.

(Reakce zahrnuje interakci HOMO nukleofilu a LUMO karbonylové skupiny. Nezatěžujme se tím, jak vypadá HOMO nukleofilu - bude-li nás to zajímat, jeho podobu nám spočítá program.)

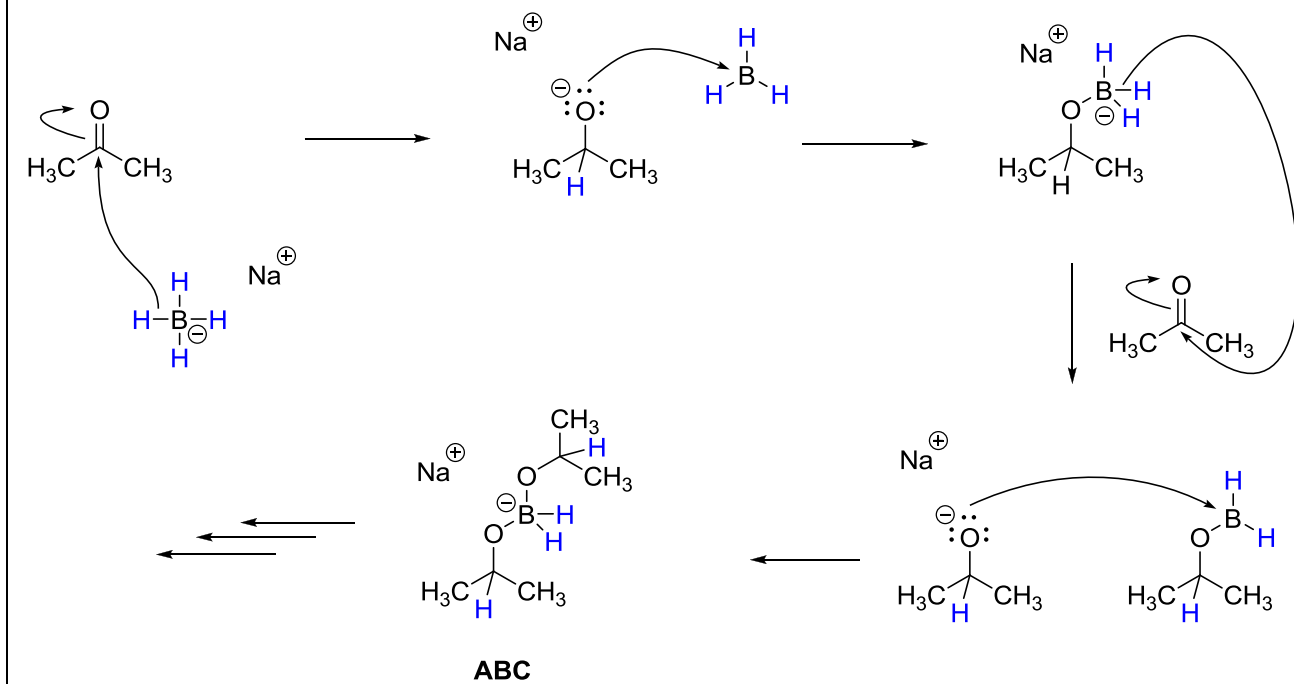
(LUMO karbonylové sloučeniny je ten π^* orbital, který jsme si kreslili na semináři. Jistě v něm poznáváte ony dvě „osmičky“, na uhlíku větší a na kyslíku menší.)



Redukce karbonylových sloučenin je hojně využívaná reakce, a to zejména v organické syntéze. Nejčastěji se používá dvojice reagentů: **NaBH₄** a **LiAlH₄**.

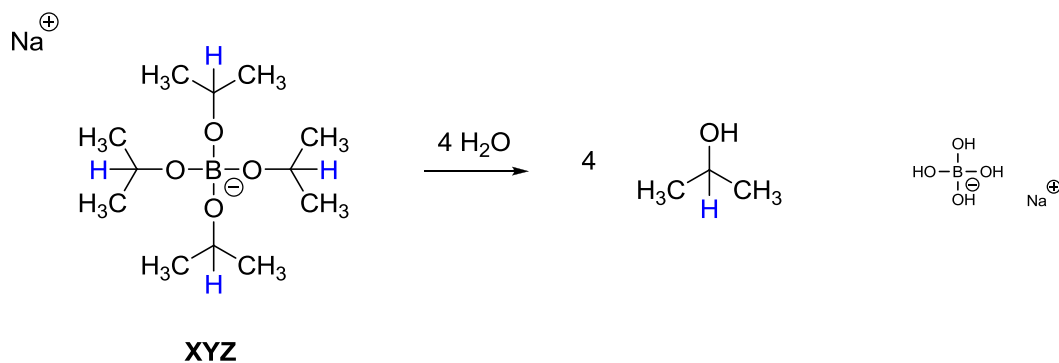
(Tyto se liší svojí reaktivitou, LiAlH₄ je **mnohem** reaktivnější. Můžeme se setkat i s činidly, která jsou odvozena od zmíněných dvou. Obvykle se nahrazují hydridové ligandy jinými skupinami: Příkladem může být NaBH₃CN. Tato náhrada nemá vliv na mechanismus, pouze máme k dispozici o jeden ekvivalent hydridu méně)

Mechanismus není složitý, jednotlivé kroky jsou analogické.

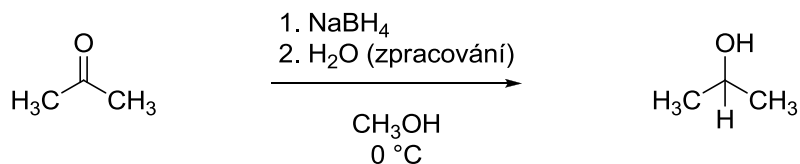


Napište mechanismus zbývajících kroků, které transformují molekulu **ABC** v molekulu **XYZ**. (Za předpokladu, že máte k dispozici další dvě molekuly acetonu. Využijte analogii s předchozími kroky)

Látka **XYZ** pak reakcí s vodou poskytne produkt redukce: alkohol.

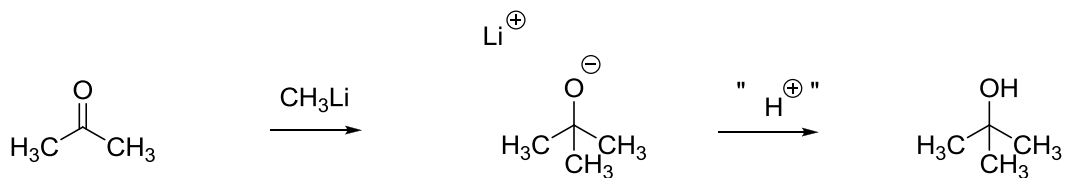


Sumární zápis redukce (včetně rozpouštědla a teploty) by mohl vypadat takto:



Povšimněte si, že:

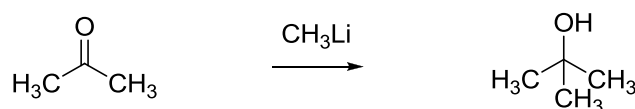
- neuvádíme stechiometrii
- neuvádíme anorganické vedlejší produkty
- označení „1.“ a „2.“ nad šipkou znamená, že nejprve přidáme jeden reagent a až poté druhý
- u nukleofilních adicí se budeme často setkávat s tzv. **zpracováním** reakce (anglicky work-up) - k tomu se často používá voda nebo zředěná kyselina



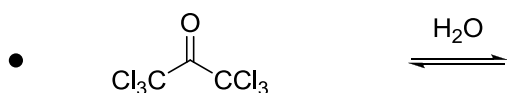
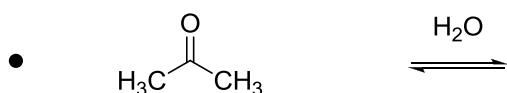
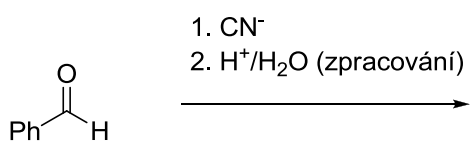
Ve výše uvedené reakci je prvním krokem nukleofilní adice a druhým krokem zpracování. Při zpracování použijeme zdroj protonu. Těch může být několik a i zápis tohoto kroku může být různý, například:

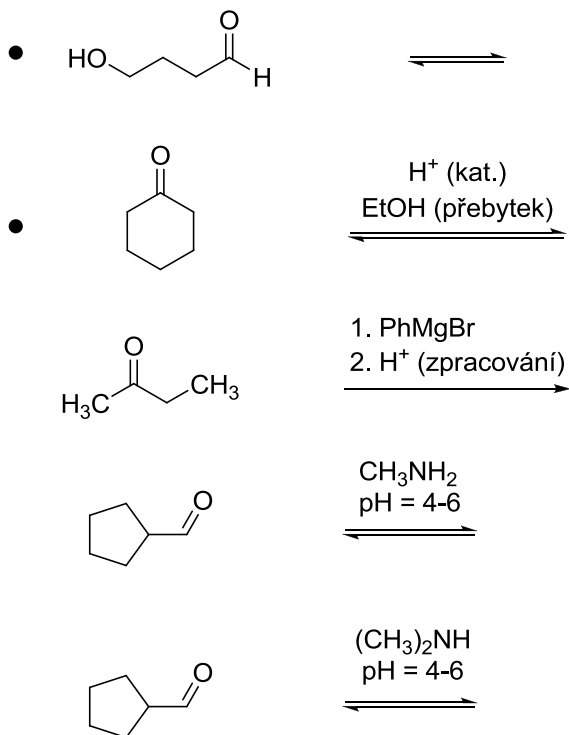
- H^+
- H_2O
- $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$
- H_3O^+
- HCl
- $\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$
- 1M HCl
- $\text{NH}_4\text{Cl (aq.)}$

Někdy se však zpracovávací krok předpokládá automaticky a ani se do rovnice **nezapíše**:

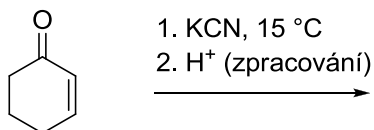
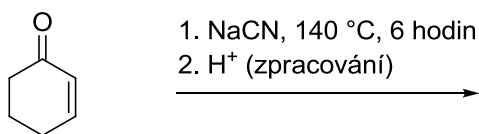


Napište mechanismus tvorby produktů uvedených reakcí. U reakcí označených puntíkem se pokuste odhadnout, na kterou stranu bude posunuta rovnováha. Přiřad'te k jednotlivým produktům tato obecná označení: hydrát (2×), hemiacetal, hemiacetal–laktol, kyanhydrin, acetal, enamin, imin, alkohol.

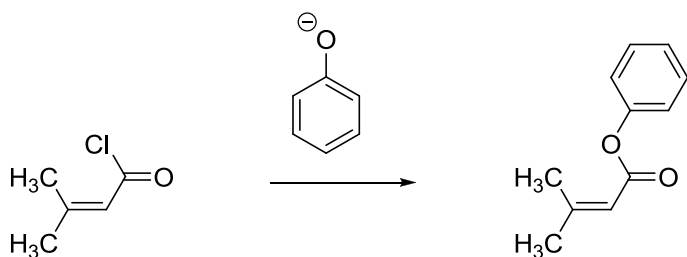




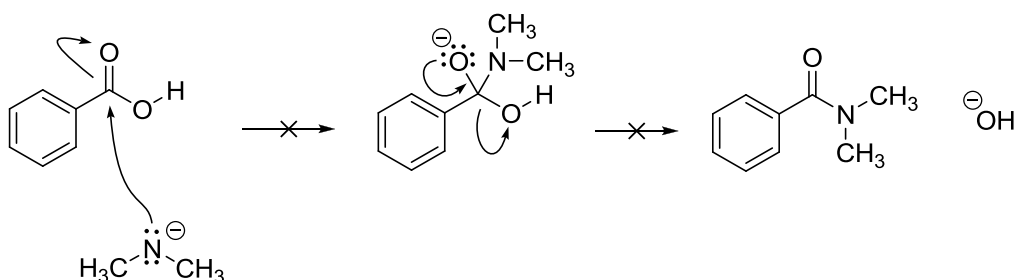
Napište strukturu produktů, označte, který z nich je kinetický a který termodynamický:



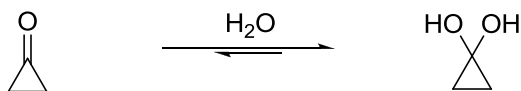
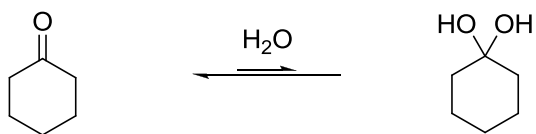
Napište mechanismus vzniku uvedeného produktu. Vysvětlete, proč vzniká právě tento produkt.



Snaha připravit amid následujícím způsobem je marná. Taková reakce nebude fungovat. Vysvětlete proč. (Jaký typ látek reaguje? Jaká reakce může konkurovat reakci elektrofil–nukleofil? Co to má za důsledek pro tuto reakci?)



Nejen elektronový efekt substituentů (donor vs. akceptor) na karbonylové skupině může mít vliv na to, kam bude posunuta rovnováha hydratace. Vysvětlete, proč je rovnováha druhé reakce posunuta vpravo. (Jaká je hybridizace karbonylového uhlíku? Jaký vazebný úhel ideálně přísluší této hybridizaci? Jaké jsou vazebné úhly v hydrátu?)



Napište produkty reakcí. U reakcí označených puntíkem napište mechanismus:



intramolekulární reakce jsou rychlé
pětičlenný kruh se tvoří rychle

