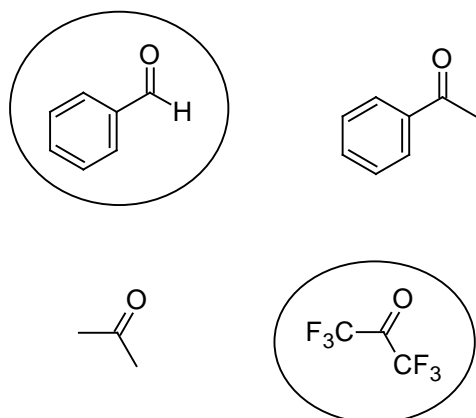
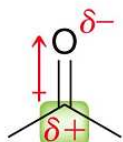


Ktorá zlúčenina bude reagovať rýchlejšie s Nu⁻?

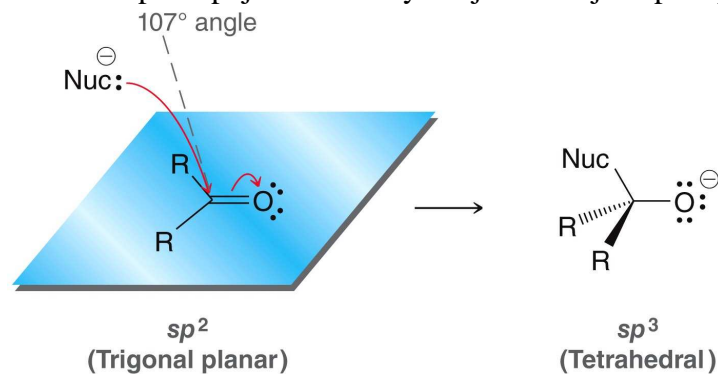


Vysvetlením pozorovanej reaktivity je fakt, že nukleofil reaguje rýchlejšie s karbonylovým uhlíkom, ktorý má vyšší parciálny kladný náboj (daný indukčným efektom na karbonylovej skupine – obr. 1).



Obr.1 Indukčný efekt

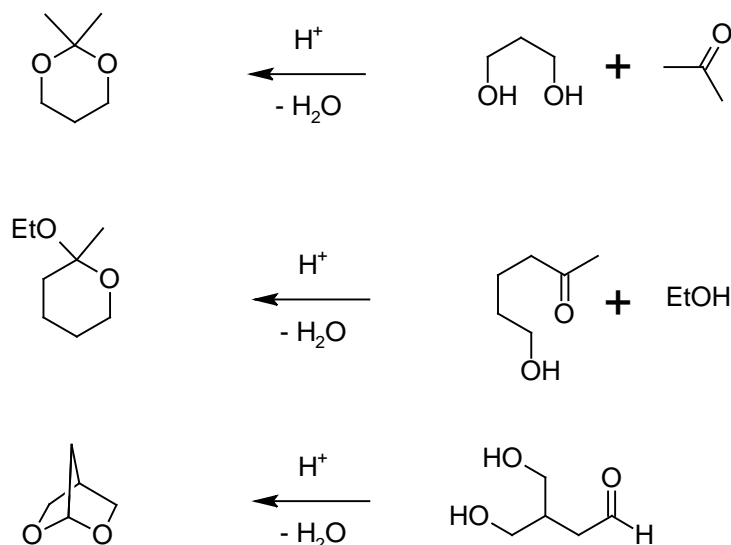
Nukleofil pristupuje ku karbonylovej funkčnej skupine pod 107° uhlom:



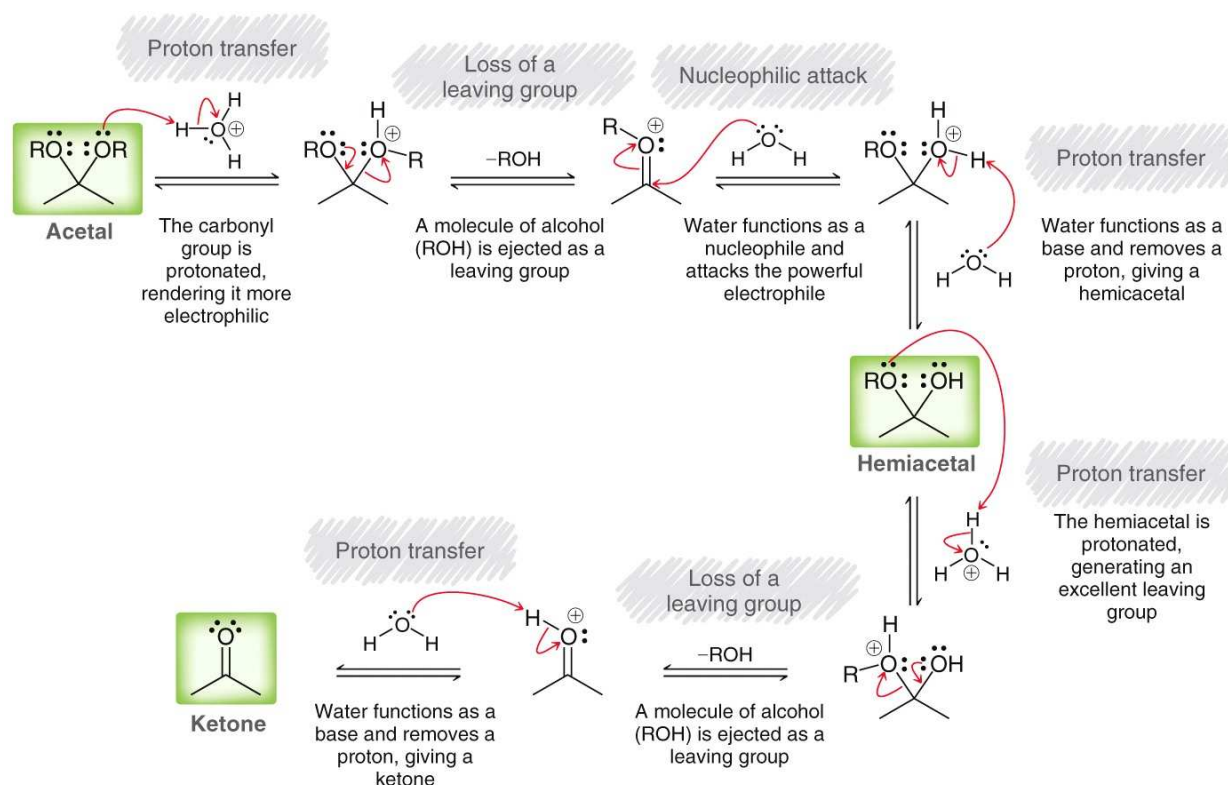
Obr.2 Atak nukleofilu na karbonylovú skupinu

Pozeráme sa teda na susedné skupiny (H verus CH₃ alebo CH₃ verus CF₃), ktoré v tomto príklade indukčne odčerpávajú elektrónovú hustotu (CF₃) a tým zvyšujú parciálny kladný náboj uhlíka alebo ju nedodávajú (H).

Aké reagenty by ste použili v kyslo katalyzovanej hydrolýze?



K riešeniu vám pomôže, keď si budete vedieť odvodiť mechanizmus kyslo katalyzovanej hydrolýzy acetalu (obr. 2):



Obr.3 Kyslo katalyzovaná hydrolýza acetalu

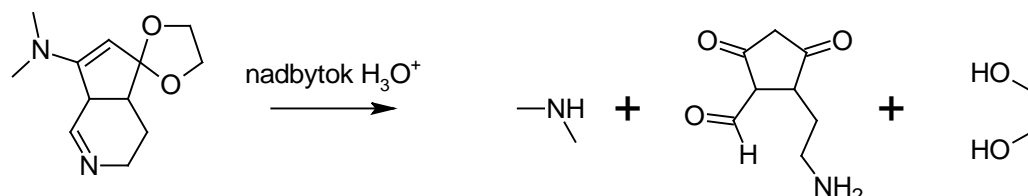
Po identifikácii acetalovej skupiny si stačí uvedomiť, aký alkohol a karbonylovú skupinu zahrňame do reakcie. Nemusí sa vždy jednať o 2 samostatné molekuly alkoholu. V prvom prípade používame namiesto 2 molekúl alkoholu diol, u ktorého sa nukleofilne aduje najskôr jedna a potom druhá OH-skupina na karbonylovú skupinu a tvorí sa cyklický acetal.

V druhom príklade sa najskôr prevedie intramolekulárna adícia OH-skupiny (je rýchlejšia) a potom intermolekulárna adícia EtOH.

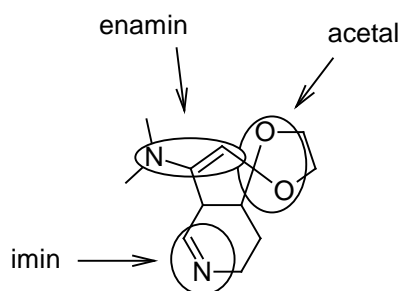
Tretí príklad znázorňuje kompletne intramolekulárnu reakciu diolu a 1 aldehydovej skupiny, poskytujúcu bicyklickú zlúčeninu.

Pri kyslo katalyzovanej alkoholýze sa odštiepuje voda (obsahuje kyslík pochádzajúci pôvodne z karbonylovej funkčnej skupiny).

Čo vznikne kyslo katalyzovanou hydrolýzou?

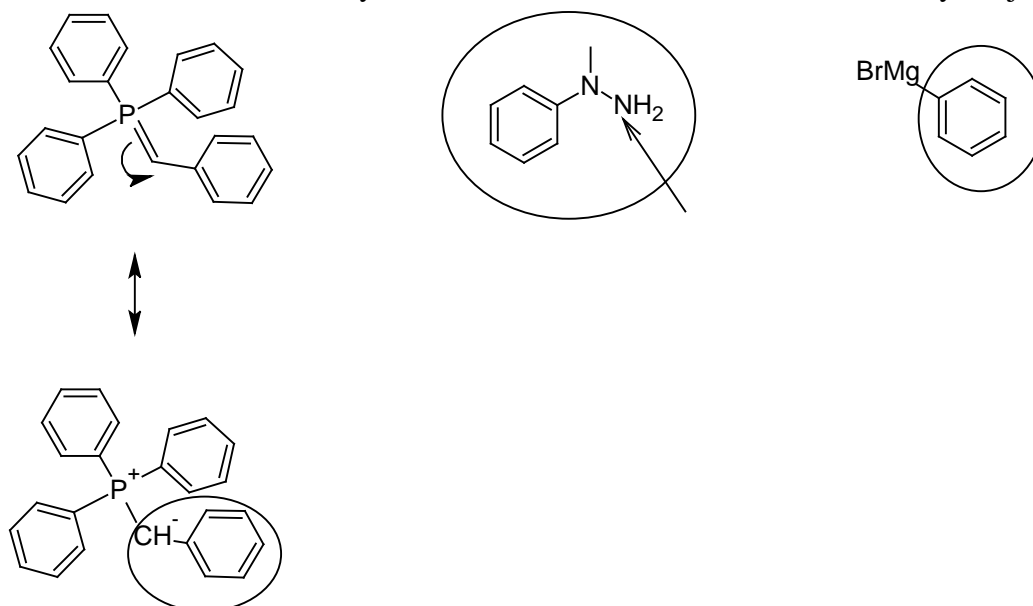


Pri riešení zadanej úlohy vám pomôže, keď si identifikujete funkčné skupiny a odvodíte si, z akých reagentov ich môžeme dostať. Dôležité je zachovať rovnaký počet uhlíkov u reagentov/produktu a nezabúdajte, že pri kyslo katalyzovanej hydrolýze sa odštiepuje molekula(y) vody.



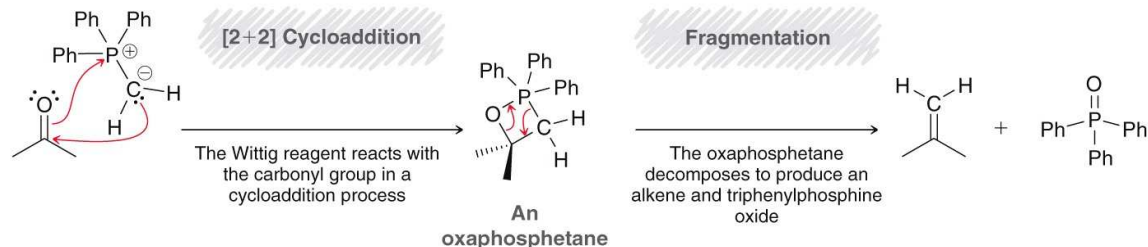
Enamin vzniká po nukleofilnej adícii sekundárneho amínu na karbonylovú skupinu, zatiaľ čo imin po adícii primárneho amínu. Cyklický acetal vzniká adíciou diolu na príslušný karbonyl.

Označte, ktorá časť molekuly sa bude nukleofilne adovať na uhlík karbonylovej skupiny:



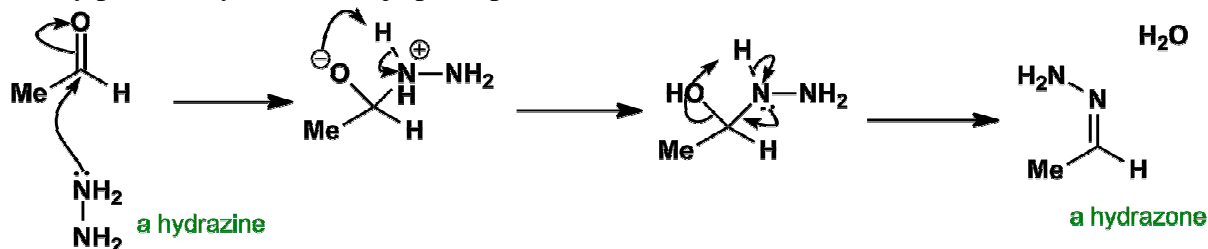
S prvou molekulou nazývanou ylid sa stretnete vo Wittigovej reakcii, ktorá sa v organickej chémii využíva pri príprave alkénov z aldehydu alebo ketónu.

Kto by sa hlbšie zaujímal o mechanizmus Wittigovej reakcie, tak je znázornený na obrázku 4 (slúži len pre informatívne účely a jeho znalosť je vyžadovaná v pokročilejších kurzoch):



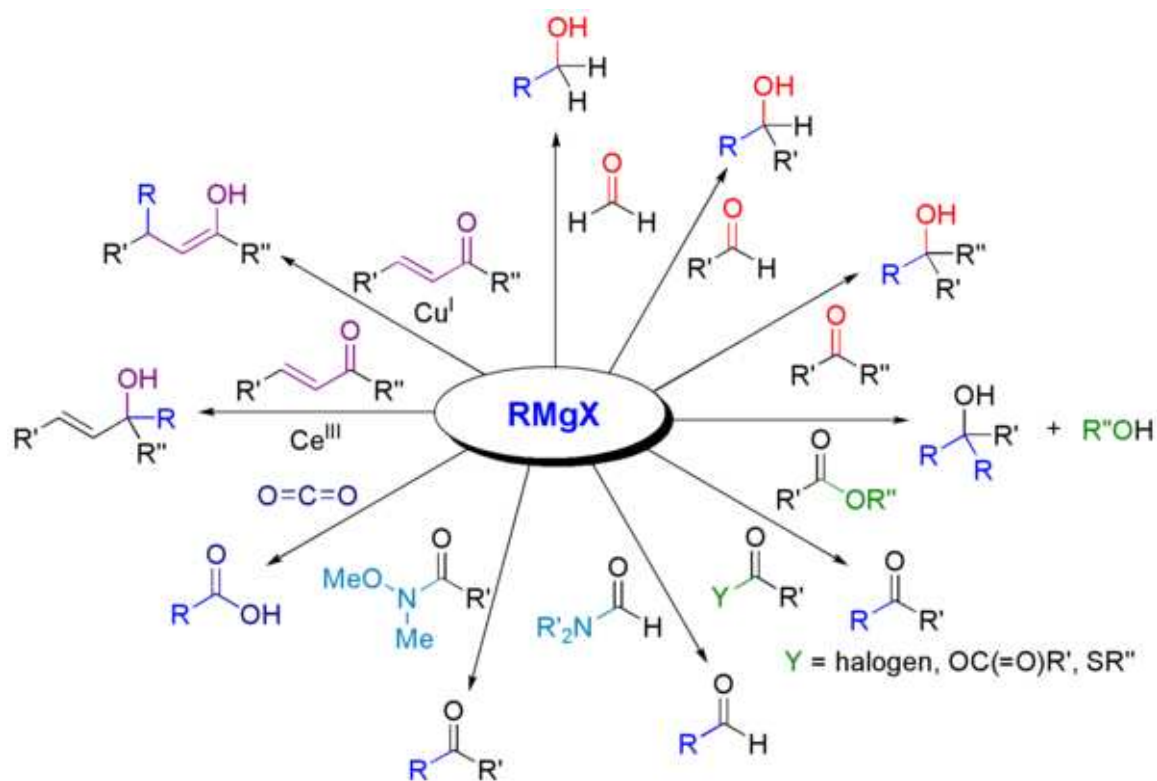
Obr.4 Mechanizmus Wittigovej reakcie

Druhá molekula – hydrazin atakuje karbonylový uhlík cez vyznačené miesto a poskytuje adičný produkt hydrazon ako je principiálne znázornené nižšie:



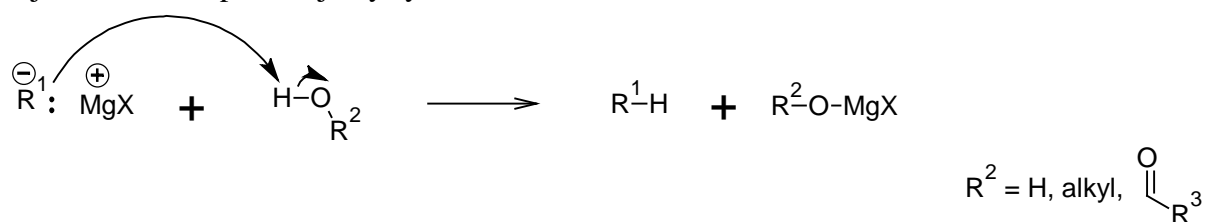
Obr.5 Mechanizmus tvorby hydrazonu

Posledná molekula je príkladom Grignardovho reagentu, ktorý sa dá v reakciách aplikovať na širokú škálu funkčných skupín obsahujúcich vo svojej štruktúre karbonyl (obr. 6).



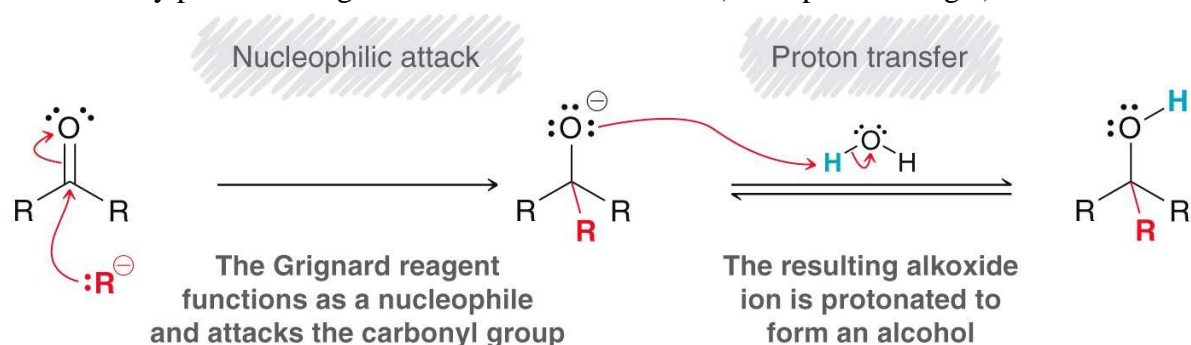
Obr.6 Aplikácia Grignardovho reagentu

V kyslom prostredí vzniká finálny produkt - alkohol, ale pozor! V prvom kroku nesmie byť v reakčnej zmesi prítomný žiadny kyslý protón (pochádzajúci z vody, alkoholu, karboxylovej kyseliny,...), pretože Grignardove reagenty sú nielen silné nukleofily, ale aj silné báze a jednoducho deprotonujú kyslý vodík:



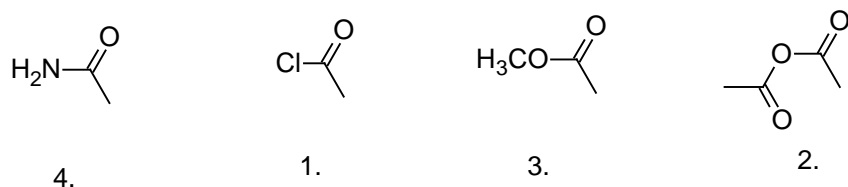
Obr.7 Grignardov reagent v roli báze

Schematicky prebieha Grignardova reakcia nasledovne (odštiepi sa HOMgX):



Obr.7 Schéma Grignardovej reakcie

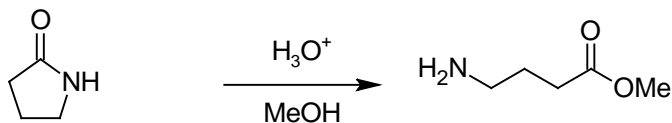
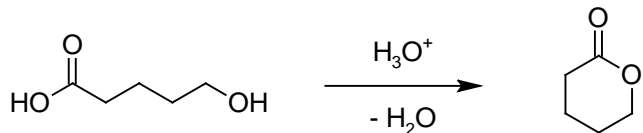
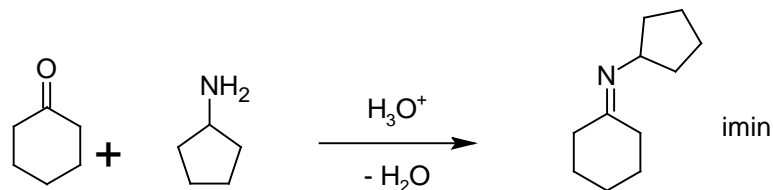
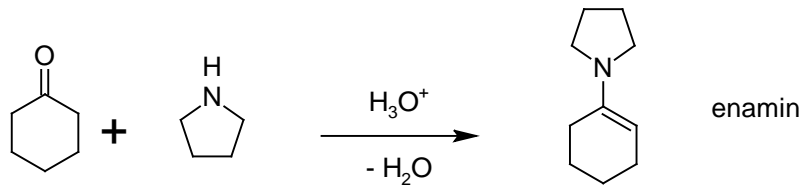
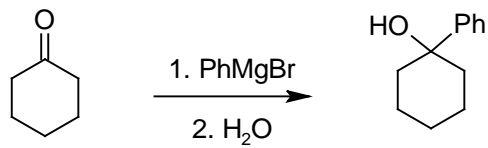
Zorad'te podľa reaktivity voči nukleofilom atakujúcim uhlík karboxylovej skupiny:



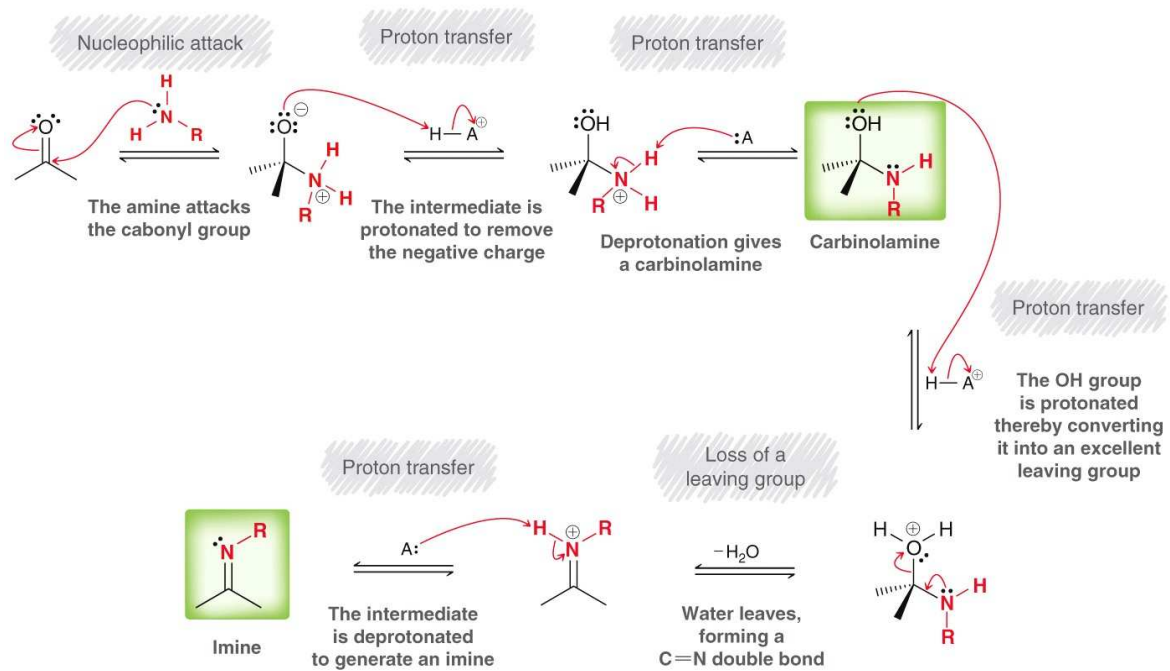
1. = najviac reaktívna molekula
2. = najmenej reaktívna molekula

Vysvetlenie nájdete opäť v indukčnom, prípadne v kombinácii s mezomérnym efektom – tie skupiny, ktoré odčerpávajú elektrónovú hustotu najviac, budú vytvárať vyšší parciálny kladný náboj na uhlíku karboxylovej skupiny.

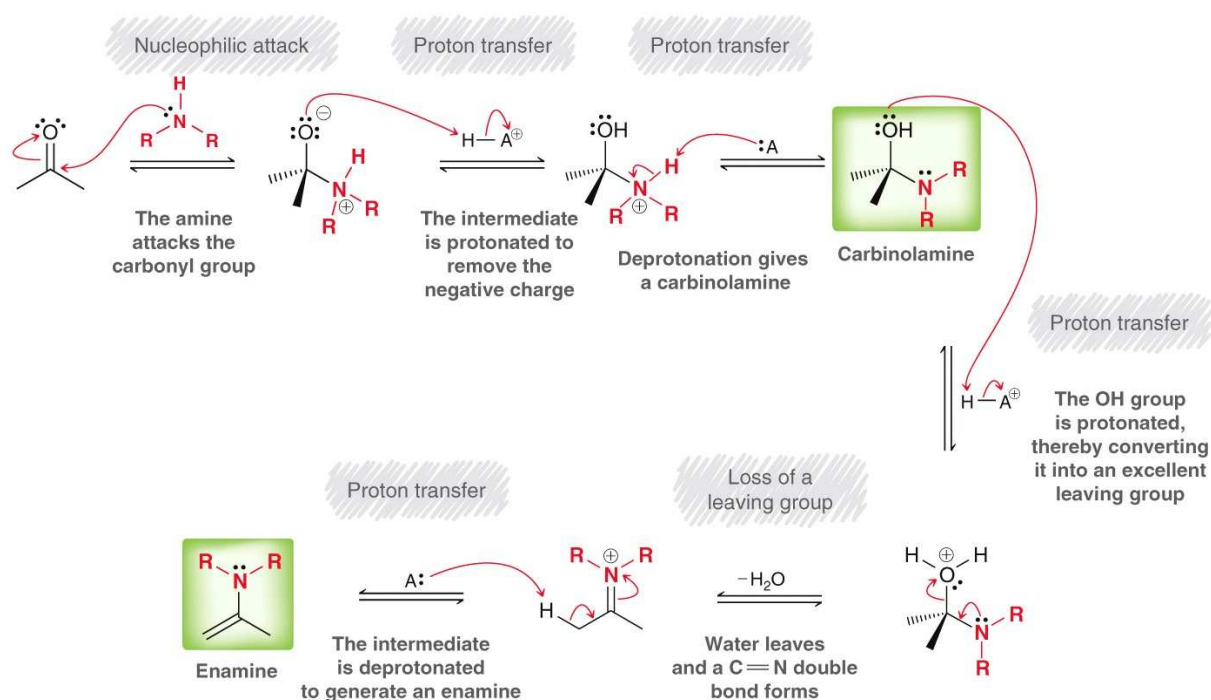
Nakreslite produkty reakcií:



Pri riešení vám pomôžu mechanizmy znázornené vyššie alebo na obr. 8 a 9:

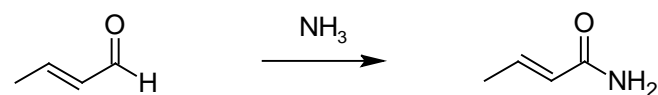
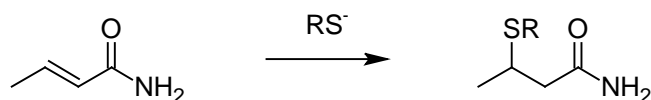


Obr.8 Mechanizmus tvorby imínu



Obr.9 Mechanizmus tvorby enamínu

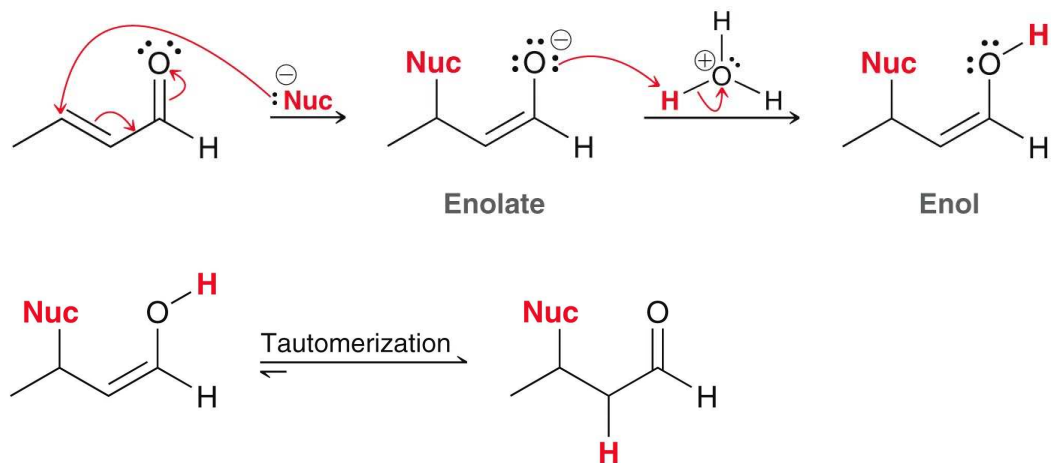
Nakreslite produkty adície:



Keďže sa jedná o α,β -nenасыtené zlúčeniny, musíte uvažovať okrem 1,2-adície na karbonylovú časť funkčnej skupiny (amidovej a aldehydovej funkčnej skupiny) aj 1,4-adíciu. V prvom prípade reaguje α,β -nenасыtený amid s RS^- . Keďže sa jedná o mäkký nukleofil RS^- preferujúci 1,4-adíciu a pomerne nechotne reagujúci amid pre 1,2-nukleofilnú adíciu, výsledkom bude 1,4-adičný produkt.

V 2. prípade reaguje α,β -nenасыtený aldehyd s amoniakom ako nukleofilom. Aldehyd je veľmi reaktívny voči 1,2-nukleofilnej adícii a amoniak ako tvrdý nukleofil preferuje taktiež tvrdšie elektrofilné centrum – uhlík aldehydovej skupiny. Výsledkom je 1,2 adícia.

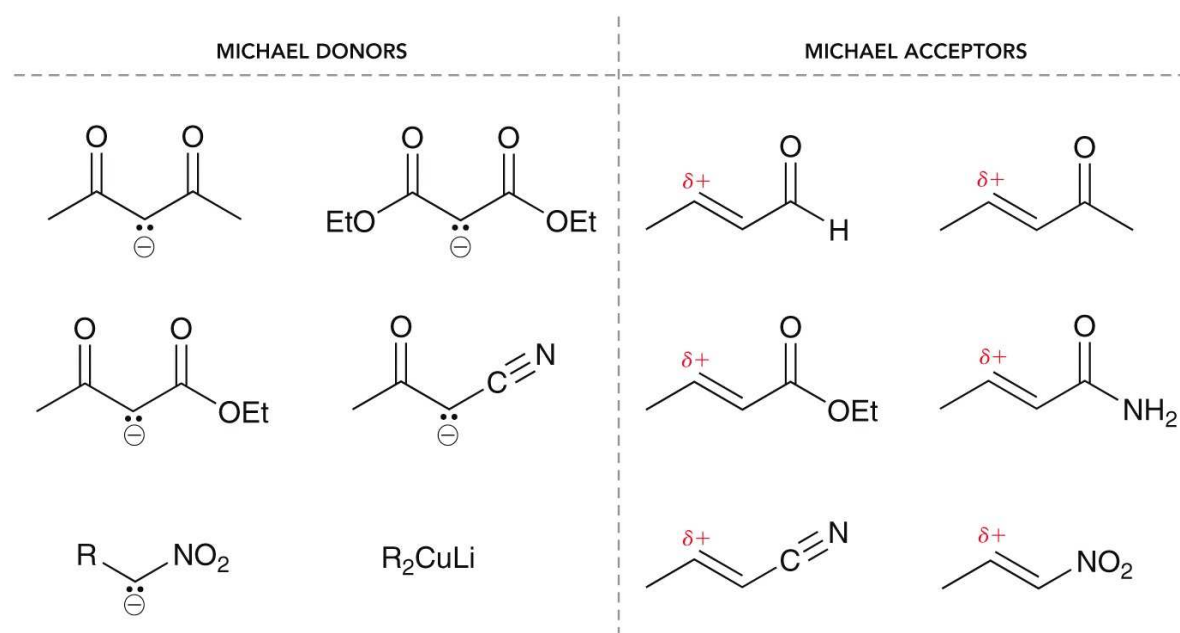
Mechanizmus 1,4 adície je na obr. 10.



Obr.10 Mechanizmus 1,4-adície

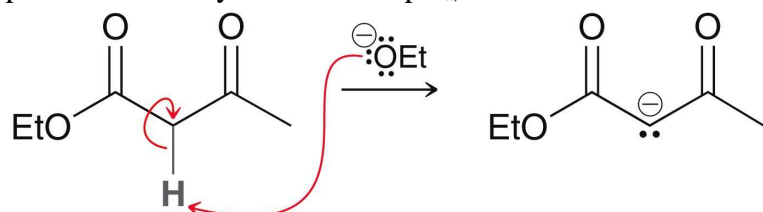
Nakreslite Michaelov donor a Michaelov akceptor.

Michaelove reakcie patria taktiež ku konjugovaným 1,4-adíciám. Využíva sa u nich špecifický donor – 2-násobne stabilizovaný anión alebo **Michaelov donor** a α,β -nenасыtýený alken s rôznymi funkčnými skupinami obsahujúcimi karbonylový motív – **Michaelov akceptor**.



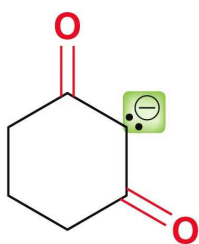
Obr.11 Michaelove donory a akceptory

Pre prípravu Michaelovho donoru sa využíva báza, ktorá odštiepuje kyslé protóny (obr. 12, pozrite si tabuľky s hodnotami pK_a):

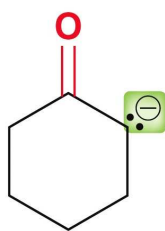


Obr.12 Príprava Michaelovho donoru

Pozor na 1-násobne stabilizované enoláty, ktoré nepovažujeme za Michaelove donory (obr. 13):



A Michael donor



Not a Michael donor

Obr.13 Rozdiel medzi enolátom ako Michaelovým donorom a enolátom