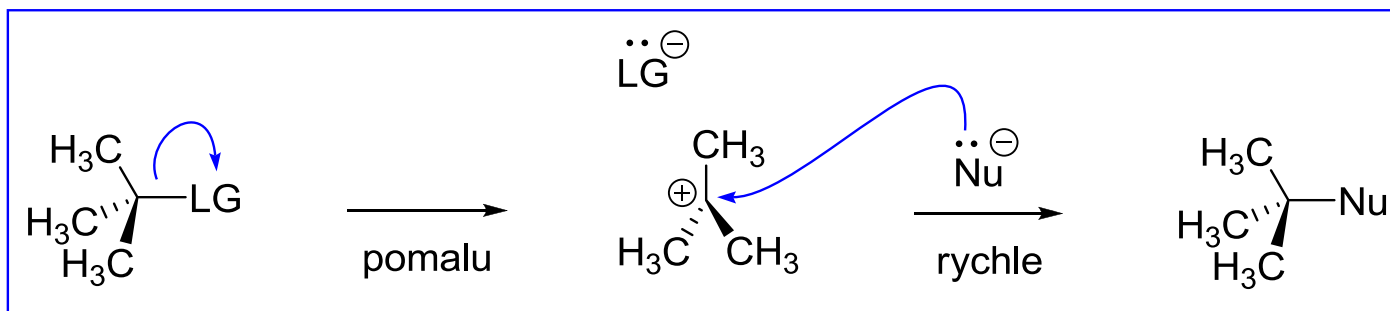
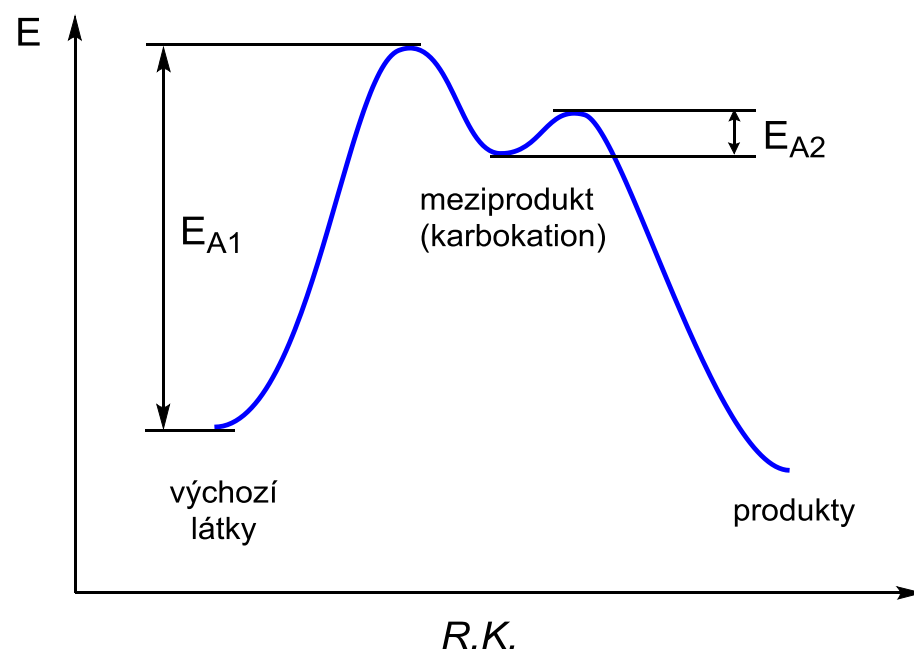
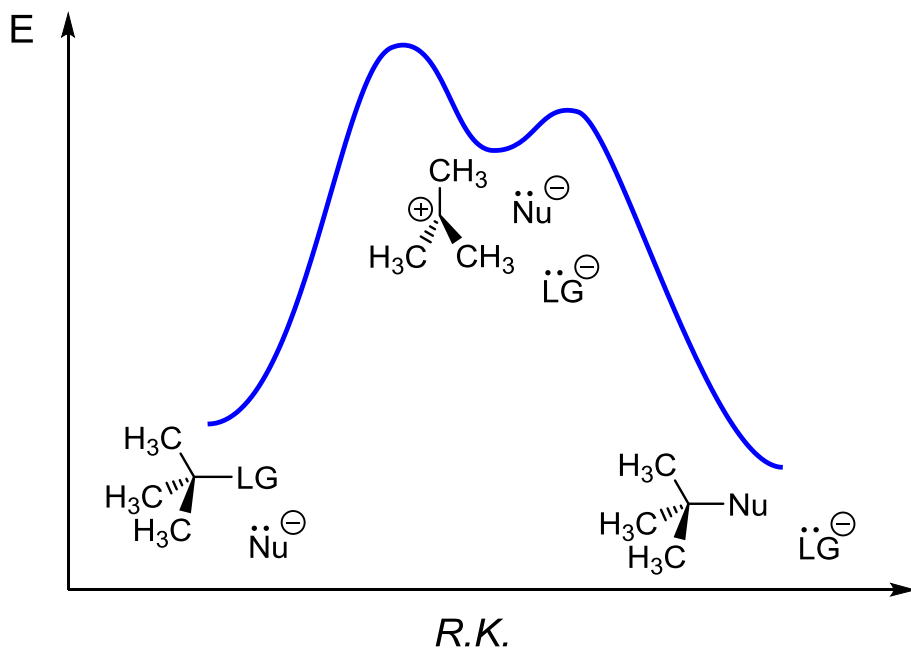


# $S_N1$ : nukleofilní substituce monomolekulární: **obecné schéma, rychlost**

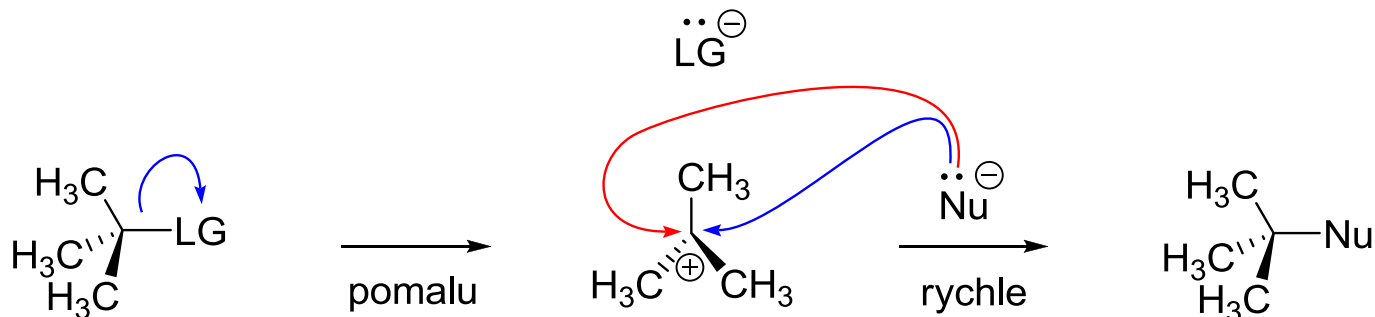


LG = odstupující skupina

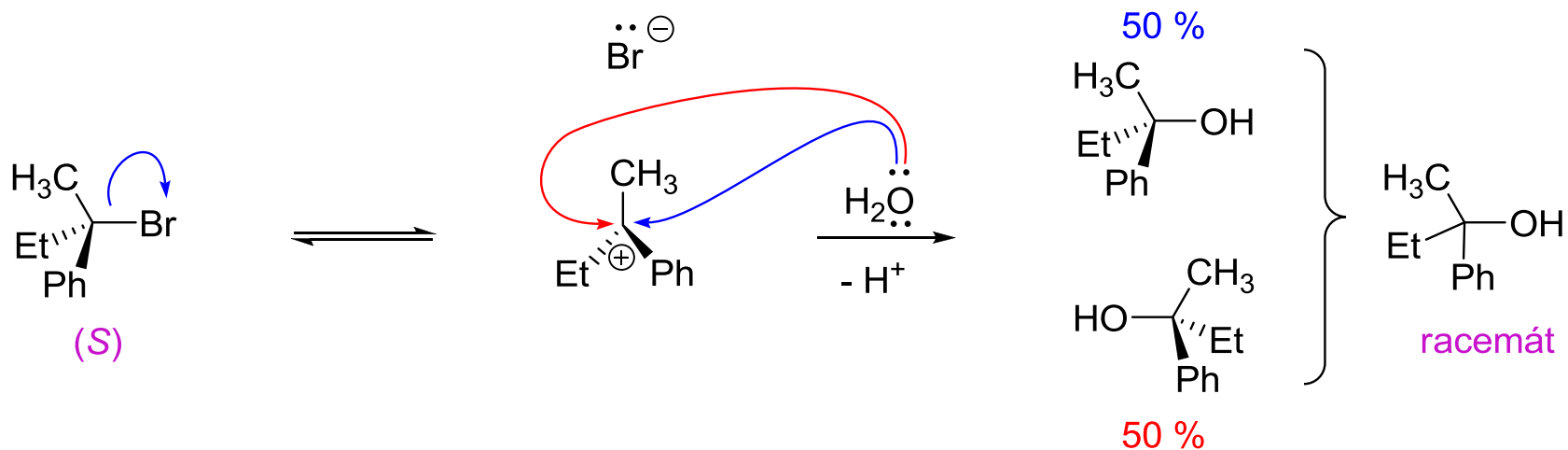


první krok je rychlost určující: **rychlost =  $k [R-LG]$**

## $S_N1$ : nukleofilní substituce monomolekulární: **stereochemie**



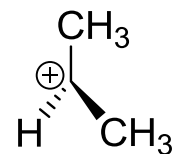
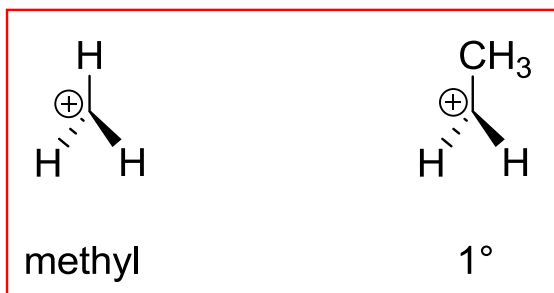
**karbokation je planární: nukleofil přistupuje z obou stran se stejnou pravděpodobností**



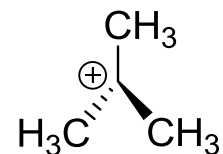
**podléhá-li  $S_N1$  enantiomerně čistá výchozí látka, získáme produkt jako racemát**

# $S_N1$ : nukleofilní substituce monomolekulární: **stabilní karbokationty**

velmi nestabilní: nevystupují v  $S_N1$

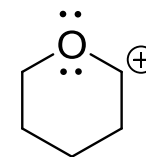
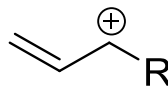
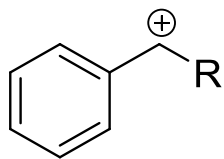


$2^\circ$

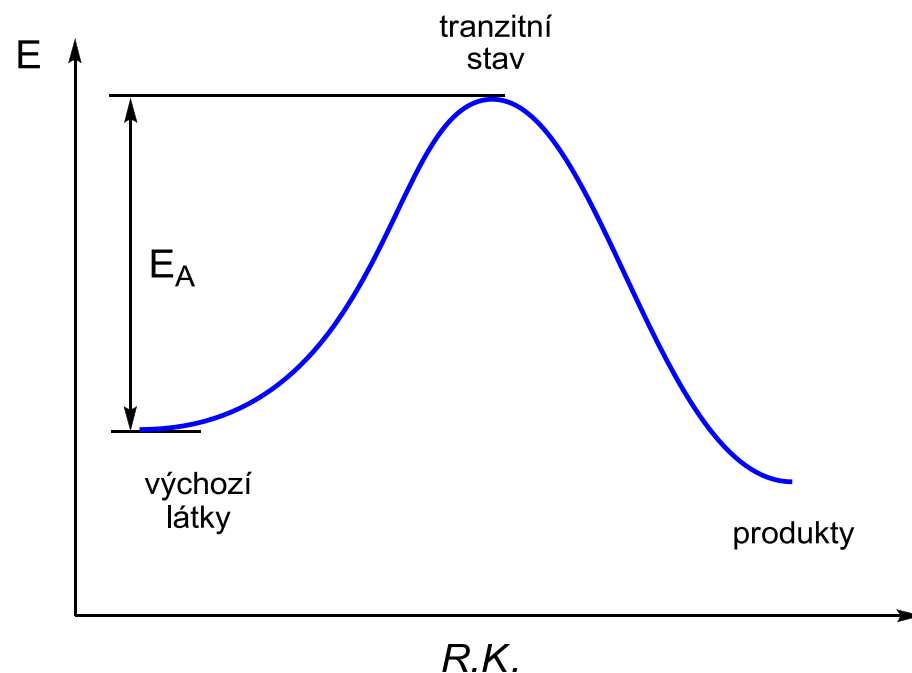
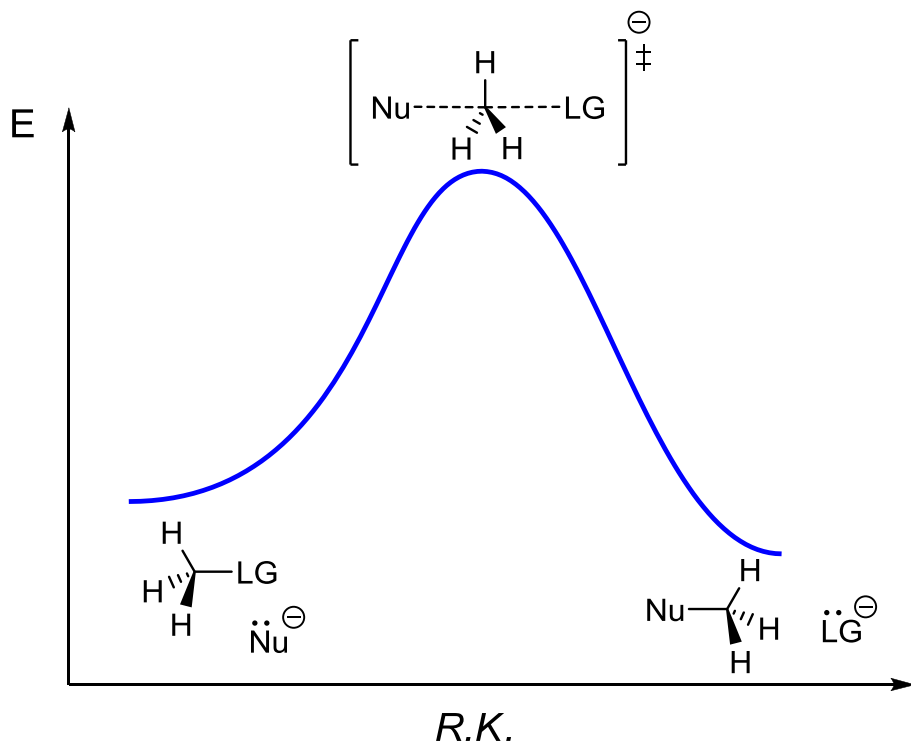
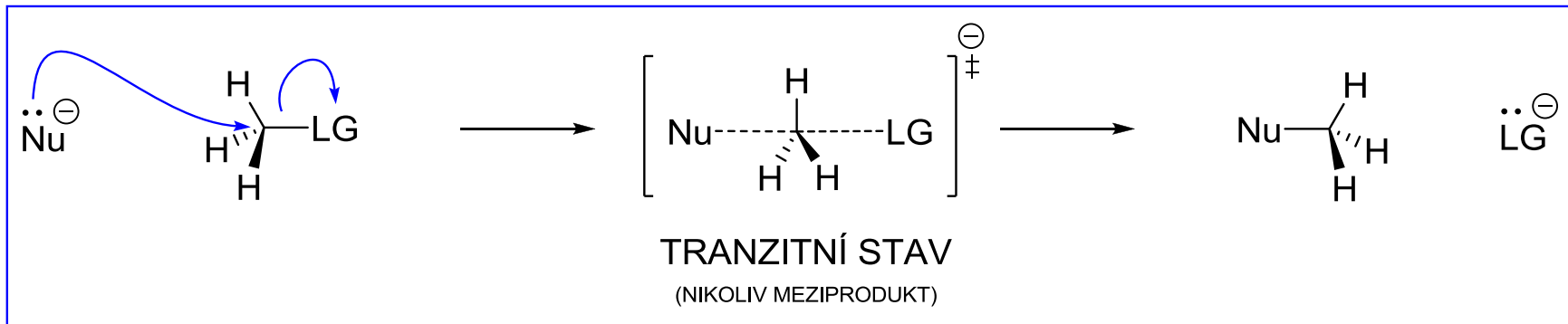


$3^\circ$

stabilita

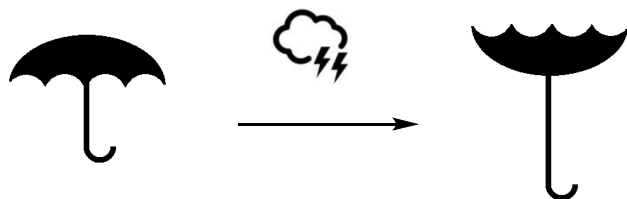
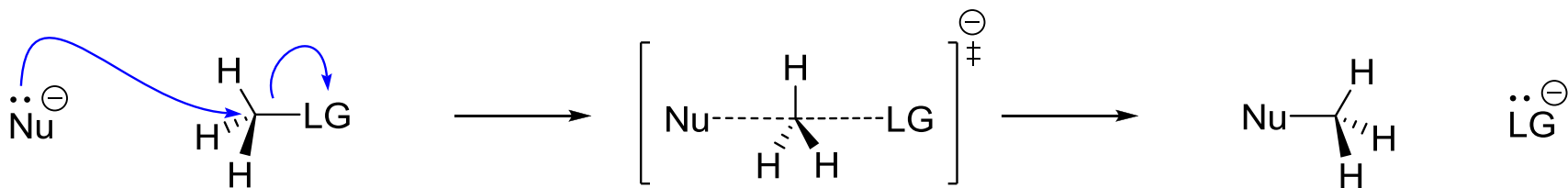


# $S_N2$ : nukleofilní substituce bimolekulární: **obecné schéma, rychlost**

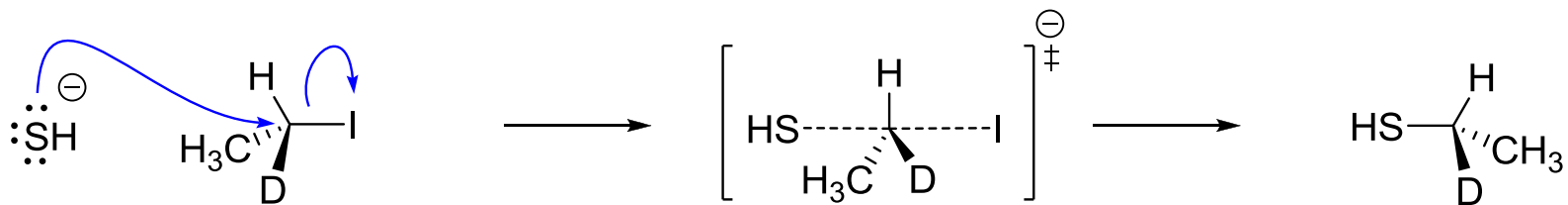


pouze jeden krok: **rychlost =  $k [\text{R-LG}][\text{Nu}]$**

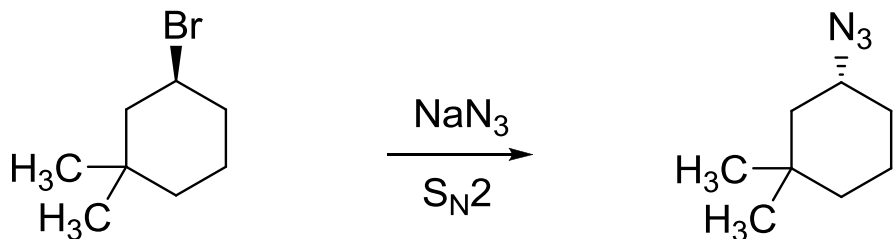
## $S_N2$ : nukleofilní substituce bimolekulární: stereochemie



nukleofil přistupuje z opačné strany než je odstupující skupina

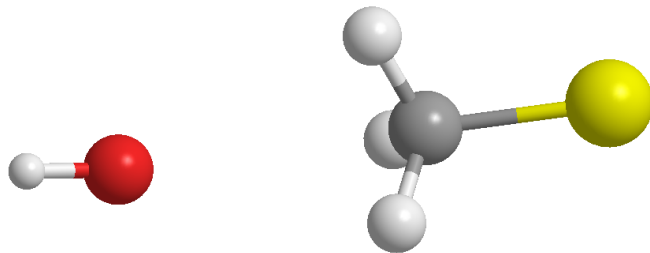
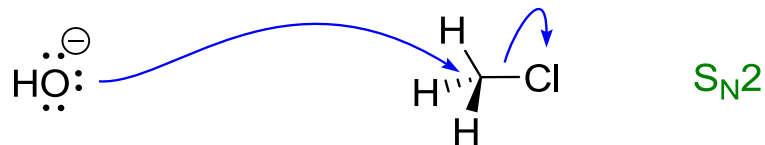


inverze konfigurace

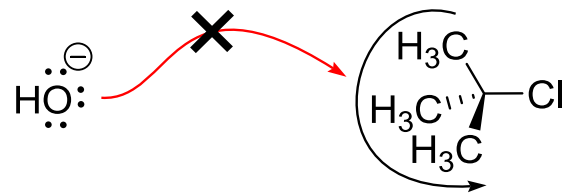


inverze konfigurace

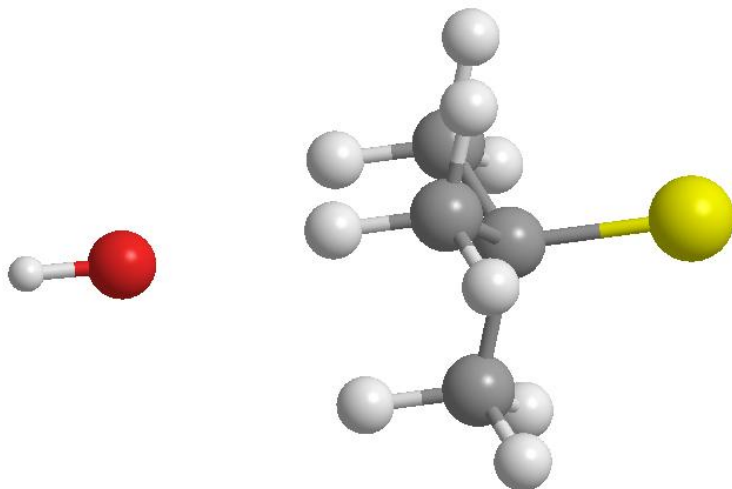
## $S_N2$ : nukleofilní substituce bimolekulární: **sterické vlivy**



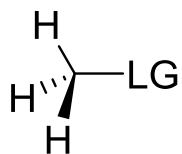
kvůli nutnosti ataku z opačné strany je  $S_N2$  citlivá na sterické vlivy (velikost R–LG)



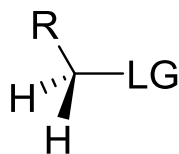
$S_N2$  **neprobíhá** (probíhá příliš pomalu)  
→ probíhají konkurenční reakce



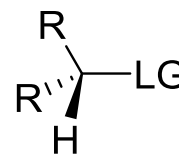
## $S_N1$ & $S_N2$ : struktura substrátu



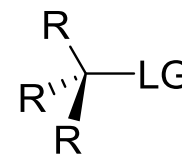
methyl



1°



2°



3°

$S_N1$

NE

NE

ANO

DOBŘE

$S_N2$

DOBŘE

DOBŘE

ANO

NE

## $S_N1$ & $S_N2$ : síla nukleofilu

**Nukleofil:** reagent, který vytváří vazbu s reakčním partnerem (elektrofilem) tak, že dodá oba vazebné elektrony. Jako elektrofil se v tomto případě nebere  $H^+$ .

**Nukleofilicita** je určena porovnáním **rychlostí** reakcí nukleofilů s elektrofilem.

Čím rychlejší je reakce, tím je daný nukleofil lepší nebo silnější.

**Báze:** reagent s elektronovým párem, pomocí něhož může vytvořit vazbu s  $H^+$  (Brønstedova báze).

**Bazicita** je určena **rovnovážnou konstantou** dané acidobazické rovnováhy.

Čím je rovnováha více posunuta na stranu protonované formy dané báze, tím je báze silnější.

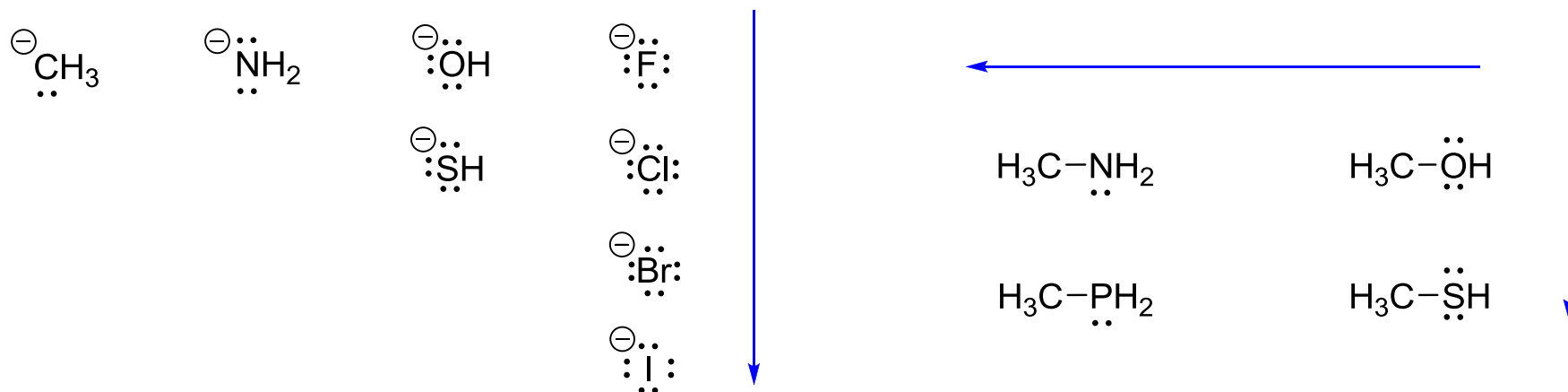
Na nukleofily lze pohlížet také jako na báze, **korelovat nukleofilicitu a bazicitu daného reagentu však nelze vždy!**



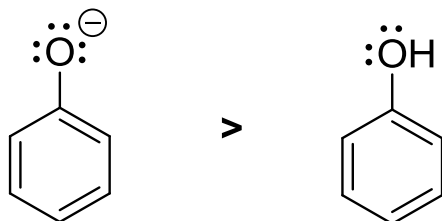
## $S_N1$ & $S_N2$ : síla nukleofilu

Síla nukleofilu (v polárním protickém rozpouštědle):

- **souvislost s periodickou tabulkou** (šipka ve směru silnějších nukleofilů)

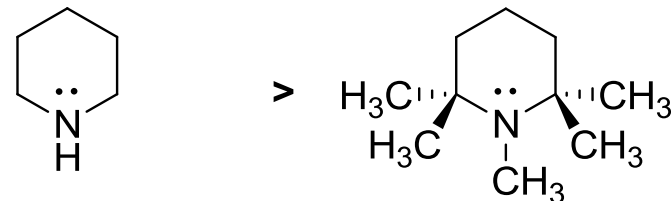
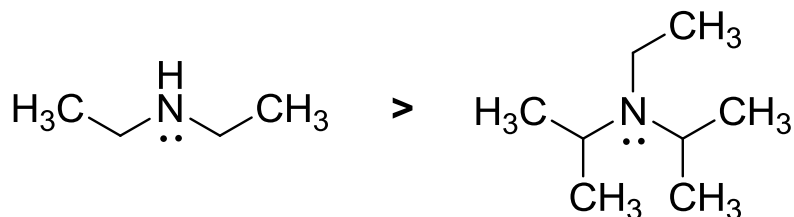
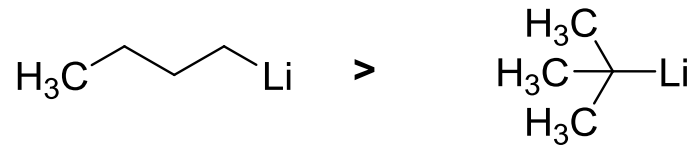
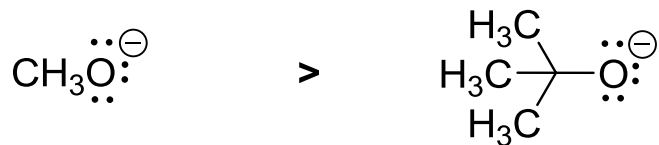


- **náboj** (konjugovaná báze je silnější nukleofil)



## $S_N1$ & $S_N2$ : síla nukleofilu

- **sterický efekt** (je-li elektronový pár bráněn objemnou skupinou, nukleofilicita klesá)

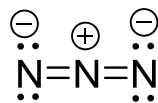


- **tvar**

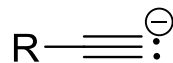
tyto nukleofily nelze kvalitativně porovnávat, můžeme pouze konstatovat, že díky tyčinkovitému tvaru se jedná o výborné nukleofily



kyanid



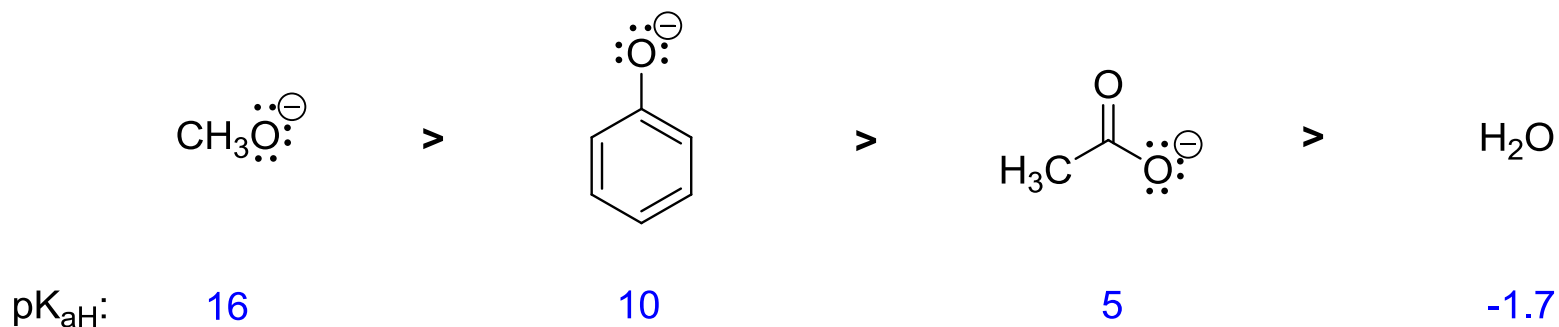
azid



acetylid

## $S_N1$ & $S_N2$ : síla nukleofilu

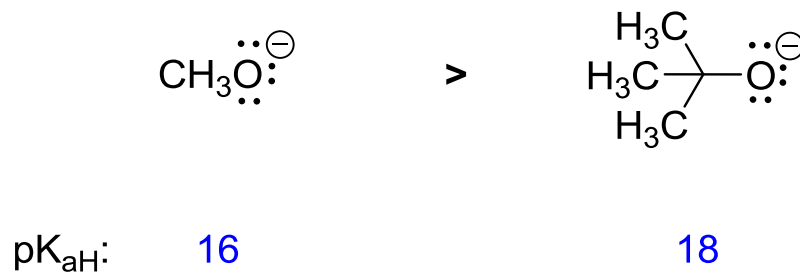
### • souvislost s bazicitou



Elektronový pár na stejném atomu

### POZOR NA STERICKÝ EFEKT

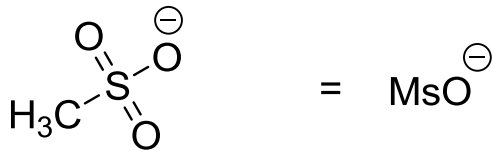
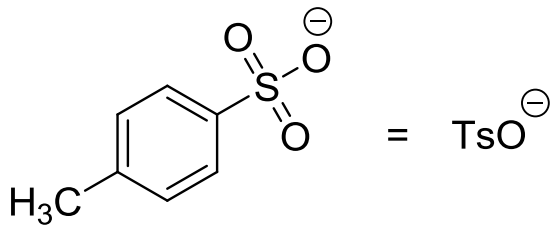
Je-li elektronový pár bráněn objemnou skupinou, nukleofilicita rapidně klesá!  
Bazicita však není sterickým efektem výrazněji ovlivněna ( $\text{H}^+$  je malá částice)



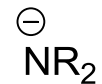
## $S_N1$ & $S_N2$ : odstupující skupina

zpravidla platí, že slabé báze jsou dobré odstupující skupiny a naopak

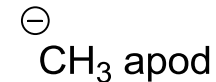
### Výborné/dobré odstupující skupiny:



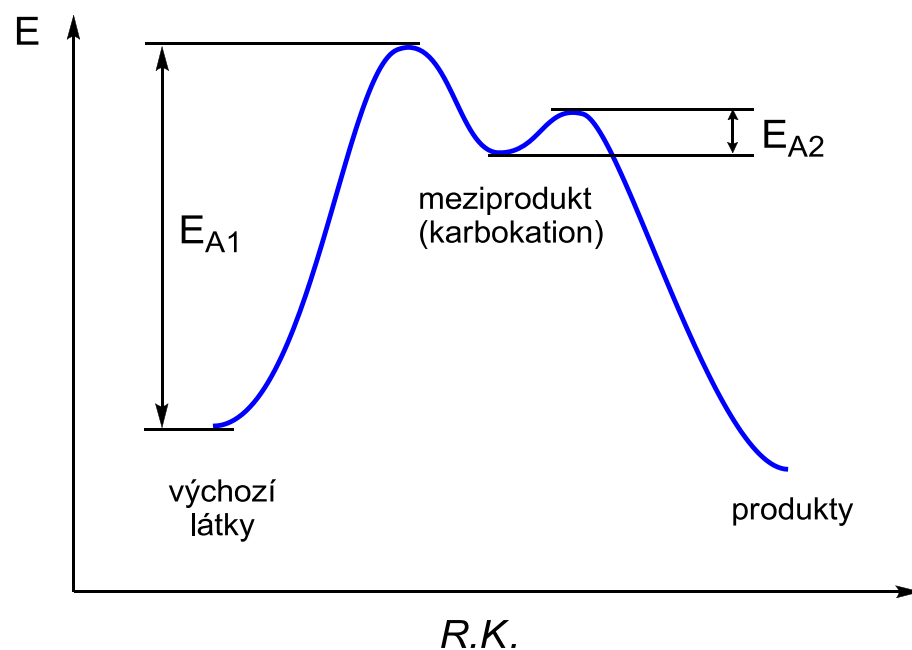
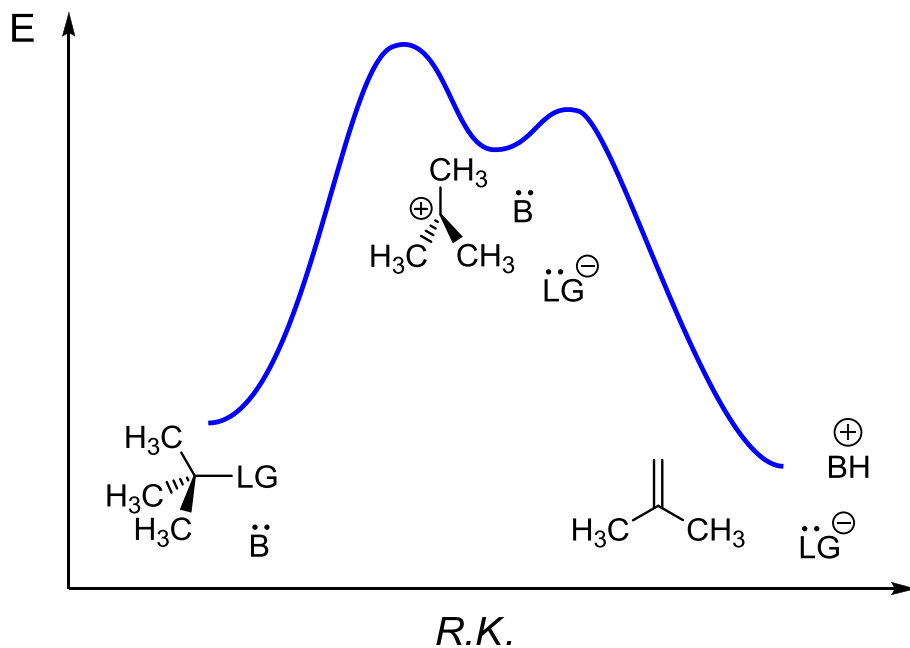
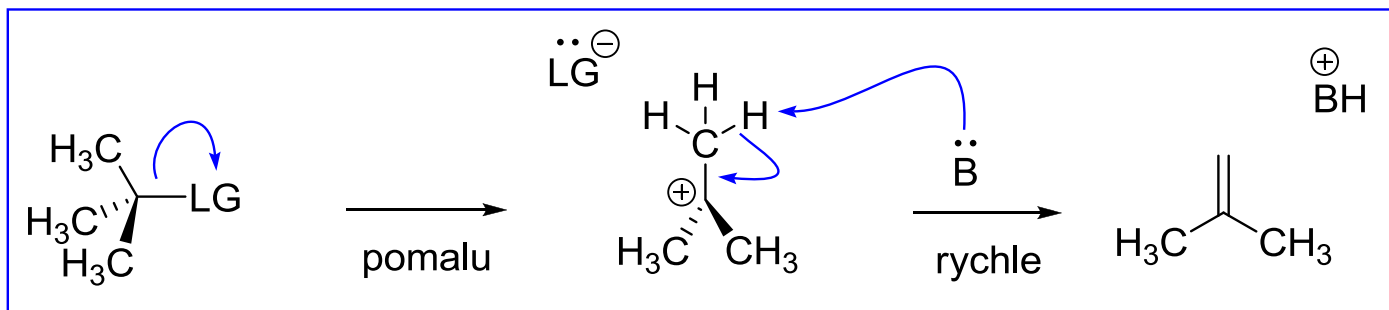
### špatné/velmi špatné odstupující skupiny:



### skupiny, které běžně neodstupují:

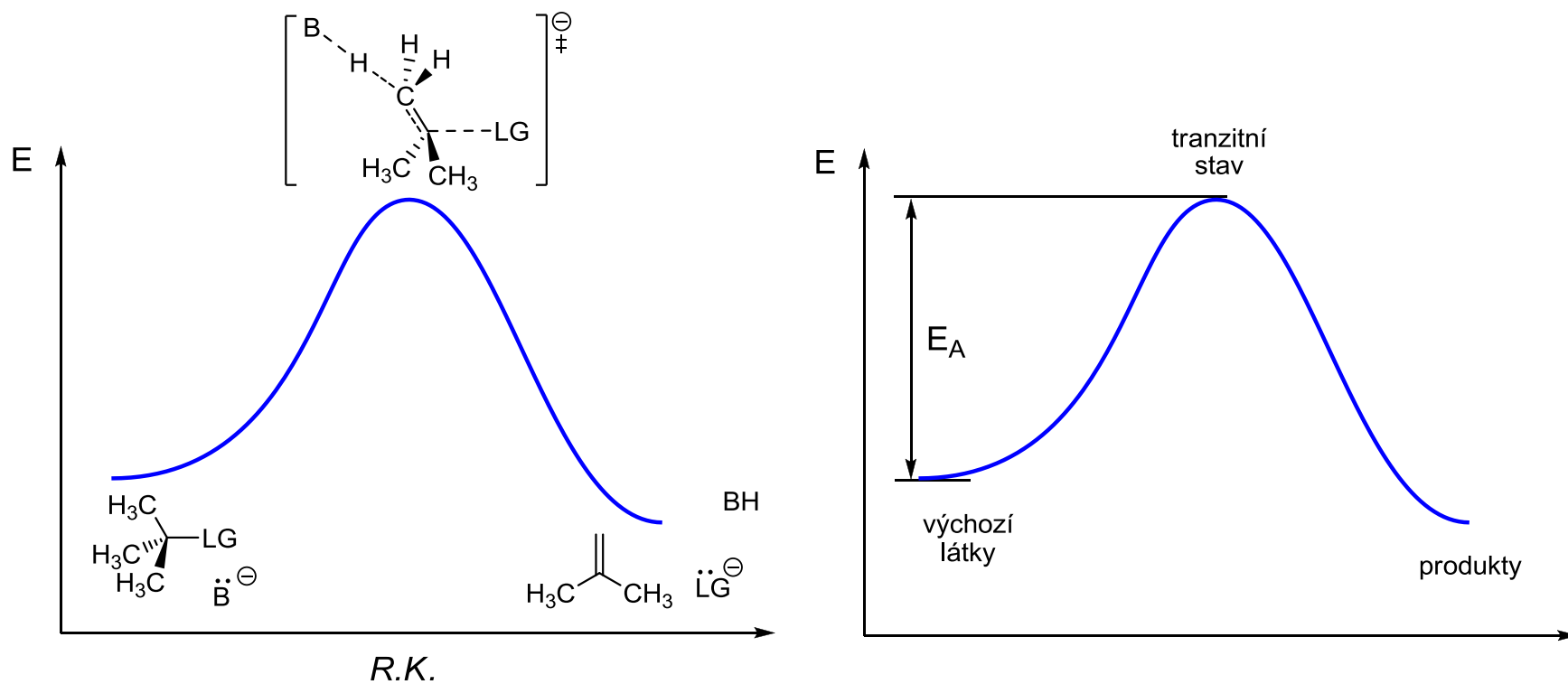
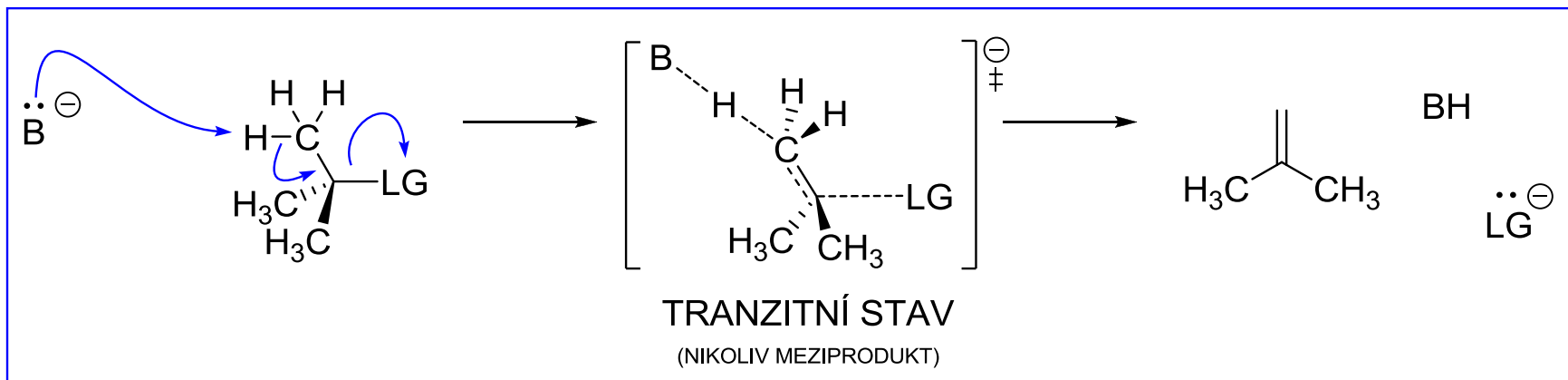


# E1: eliminace monomolekulární: **obecné schéma, rychlost**



první krok je rychlost určující: **rychlost =  $k [R-LG]$**

## E2: eliminace bimolekulární: **obecné schéma, rychlost**



**pouze jeden krok: rychlost =  $k [\text{R-LG}][\text{B}]$**

## $S_N1$ & $S_N2$ & $E1$ & $E2$

Eliminace je obvykle preferována když:

- je nukleofil silně bazický
- je nukleofil hodně objemný – tudíž se chová pouze jako báze
- je reakce prováděna při vyšší teplotě