

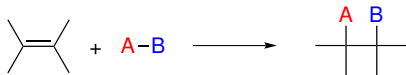
Základy organické chemie

Jaromír Literák



Adiční reakce nenasycených uhlovodíků

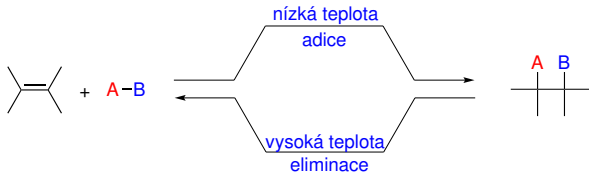
Mechanismus **elektrofilní adice**, také probíhají **radikálové adice**.



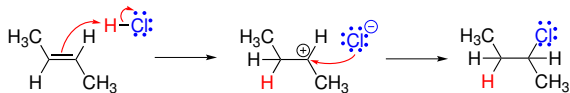
Adice je obvykle **exotermní** – σ vazby mají vyšší disociační energii než π vazba.

Při reakci však **klesá entropie** \rightarrow za zvýšení teploty je výhodnější eliminace.

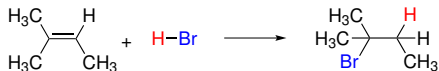
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Adice halogenvodíků



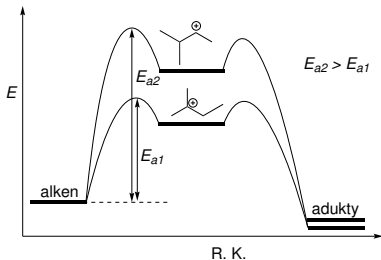
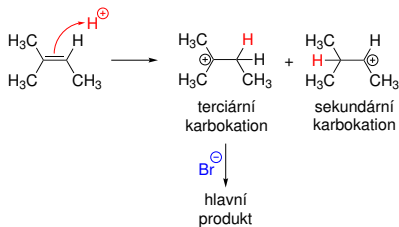
1869 – **Vladimir Markovnikov** zkoumal adice HBr na nesymetricky substituované alkeny.



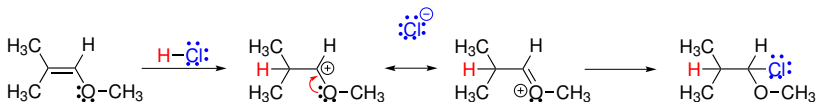
Atom vodíku se váže do vinylové pozice, ve které je více atomů vodíku.

Adice halogenvodíků

Podstata Markovnikovova pravidla



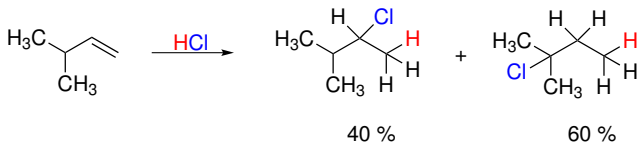
Novější znění pravidla: při iontové adici reakce probíhá přes **stabilnější karbokation**.



stabilizace karbokationtu konjugací

Adice halogenvodíků

Karbokation vznikající při adici může podlehnout **přesmyku**.



V přítomnosti látek schopných iniciovat radikálovou reakci, může **adice HBr** probíhat s **opačnou regioselektivitou**.



Iniciátorem mohou být **organické peroxidy** vznikající autooxidací uhlovodíků.

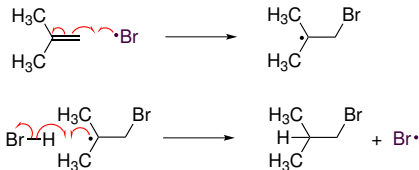
Adice halogenvodíků

Mechanismus radikálové adice HBr na alken

iniciace:



propagace:



terminace:

zánik radikálu

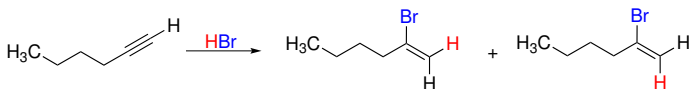
Reakce probíhá **radikálovým řetězovým mechanismem**, má tři fáze:

- Iniciace
- Propagace
- Terminace

Adice halogenvodíků

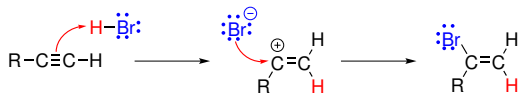
Adice halogenvodíků na alkyny

Obecně pomalejší reakce než s alkeny.

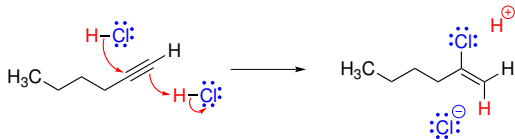


Reakce může probíhat více mechanismy.

S vinylickým karbokationtem jako meziproduktem.



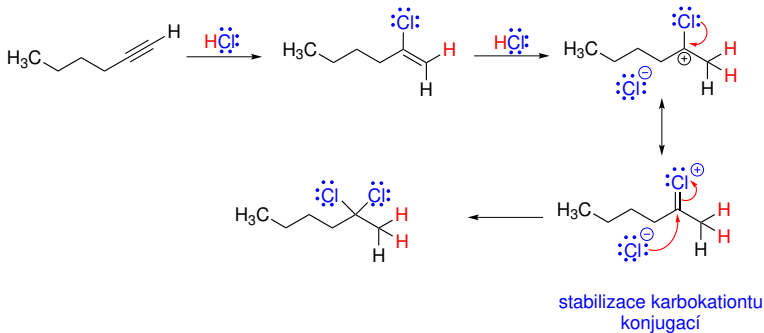
Termolekulárním mechanismem



Adice halogenvodíků

Adice halogenvodíků na alkyny

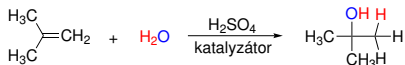
Adice respektuje Markovnikovovo pravidlo.



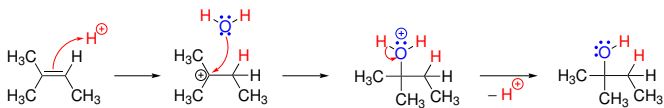
Hydratace alkenů a alkinů

Kysele katalyzovaná adice vody.

Reakce respektuje **Markovnikovovo pravidlo**.



Mechanismus reakce:



relativní rychlost kyselí katalyzované hydratace



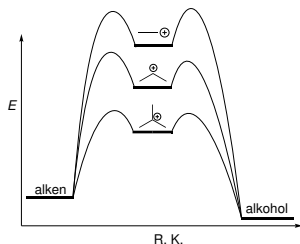
1



10^6

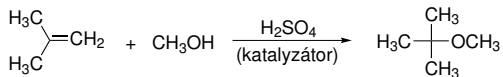


10^{11}

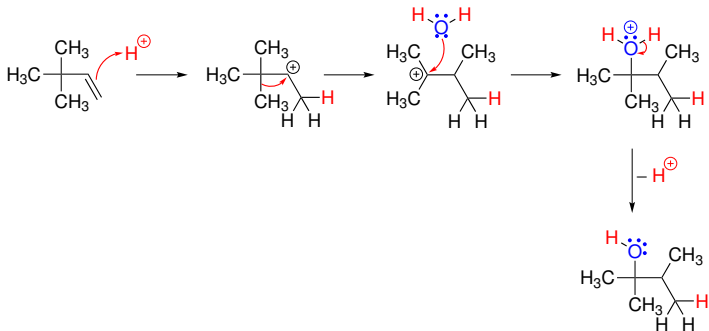


Hydratace alkenů a alkyňů

Podobně lze adovat na alkeny i jiné kyslíkaté nukleofily – **alkoholy**, **karboxylové kyseliny**.



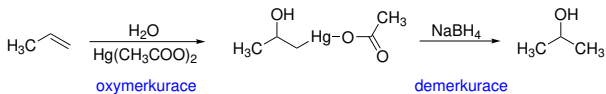
Karbokation může podlehnout **přesmyku**.



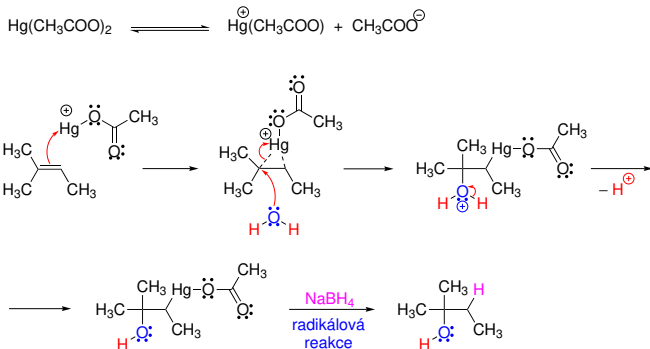
Hydratace alkenů a alkinů

Oxymerkurace-demerkurace

Alternativa ke kyselé katalyzované hydrataci.

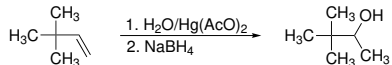


Mechanismus:

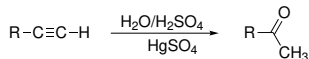


Hydratace alkenů a alkyňů

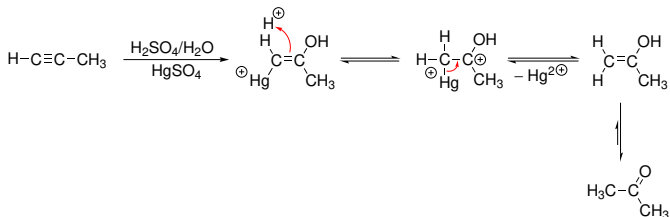
Při oxymerkuraci obvykle **nenastává přesmyk karbokationtu**.



Adicí vody na **alkyny** vznikají **ketony** (ethyn poskytuje acetaldehyd).



Reakce je katalyzována kyselinou a rtuťnatým kationtem.

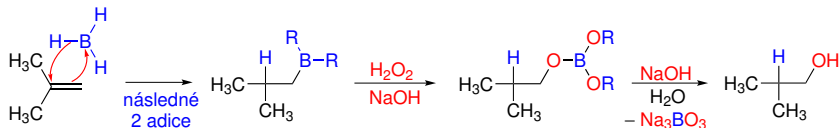


Hydroborace-oxidace alkenů a alkynů



Herbert C. Brown

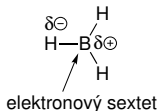
Sekvence **adice boranu** – **oxidace boranu** na ester kyseliny borité – **hydrolyzá esteru** na **alkohol** a sůl kyseliny borité.



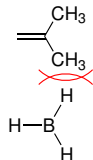
Hydroborace-oxidace alkenů a alkynů

Regioselektivita je spojena s **polaritou vazby B–H** a **sterickými interakcemi**.

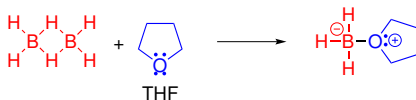
elektronový efekt



sterická interakce

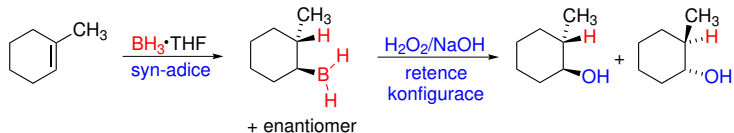


Boran existuje ve formě málo reaktivního **diboranu**, prakticky se pro hydroboraci používají komplexy boranu a Lewisovy báze.

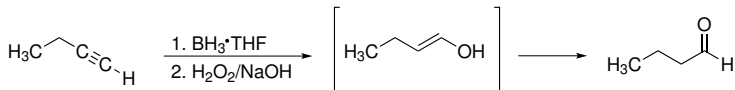


Hydroborace-oxidace alkenů a alkynů

Hydroborace je **syn-adicí**, pro oxidaci boranu dochází k **retenci konfigurace**.

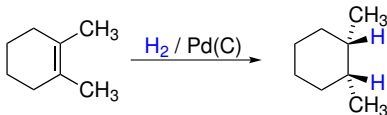


Hydroborace alkynů – terminální alkyny poskytují **aldehydy**, vnitřní alkyny **ketony**.

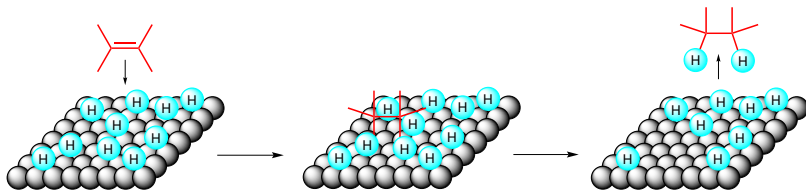


Katalytická hydrogenace alkenů a alkinů

Jedná se o **syn-adici**.

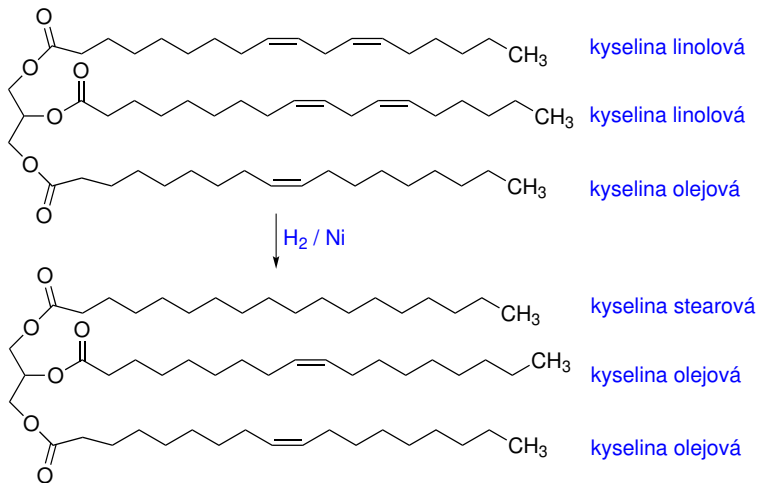


Typické katalyzátory: Pd, Pt, Raney-Ni



Katalytická hydrogenace alkenů a alkyňů

Výroba částečně ztužených tuků



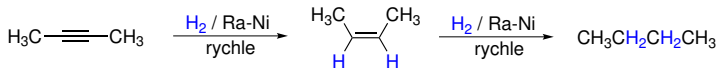
Katalytická hydrogenace alkenů a alkyň

Výroba částečně ztužených tuků

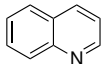


Katalytická hydrogenace alkenů a alkyňů

Hydrogenaci **alkyňů** nelze zastavit ve stádiu alkenů.



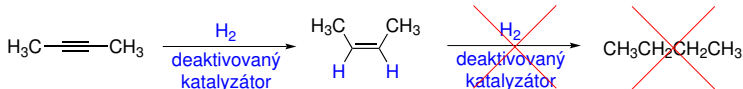
Řešení spočívá v použití **deaktivovaných katalyzátorů** – Ni₂B, Lindlarův katalyzátor:



chinolin

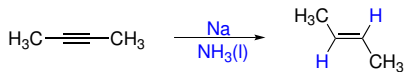
Pd/BaSO₄ CH₃OH

Reakcí vzniká **cis-alken**:

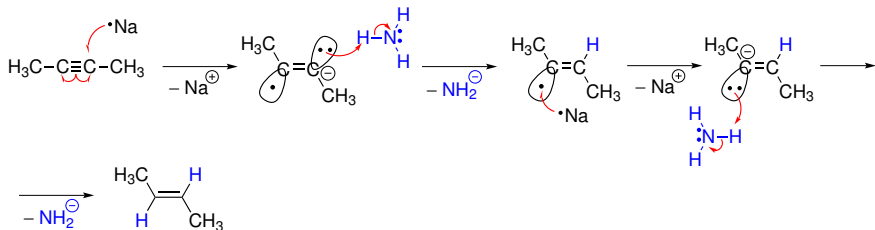


Katalytická hydrogenace alkenů a alkinů

Redukci alkinu na *trans*-alken lze uskutečnit alkalickým kovem rozpuštěným v kapalném amoniaku (*b.v.* = -33°C).

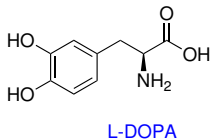
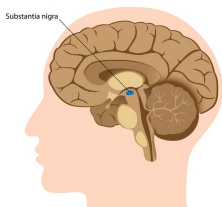
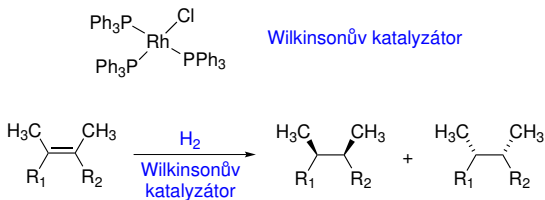


Mechanismus:



Katalytická hydrogenace alkenů a alkyňů

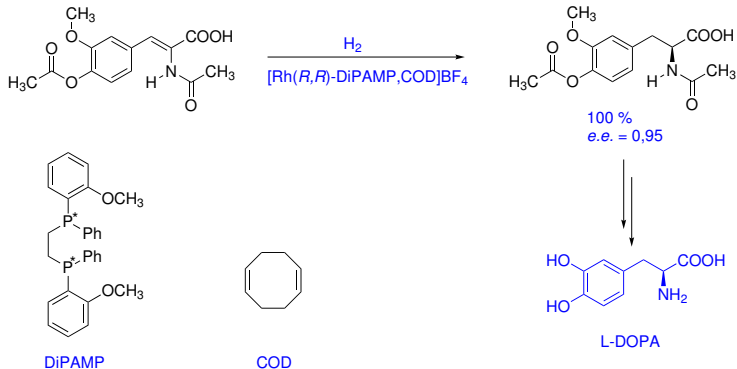
Homogenní katalyzátory pro hydrogenaci alkenů.



Katalytická hydrogenace alkenů a alkyňů

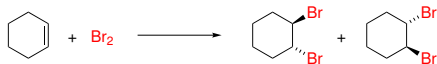


William S. Knowles

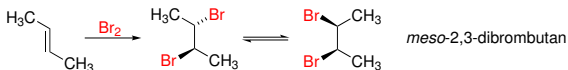
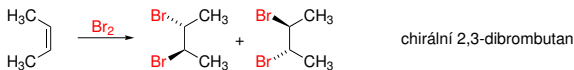
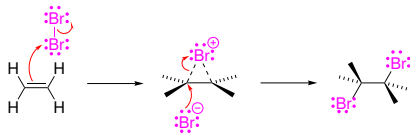


Adice halogenů na alkeny a alkyny

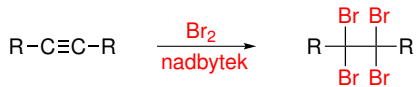
Dobře se adují Cl_2 a Br_2 , reakce s F_2 je bouřlivá, adice I_2 je energeticky nevýhodná.



Jedná se o *anti*-adici.

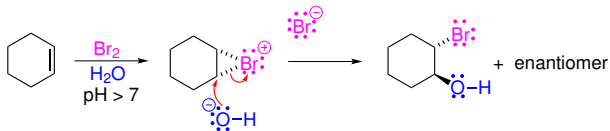


Adice halogenů na alkeny a alkyny

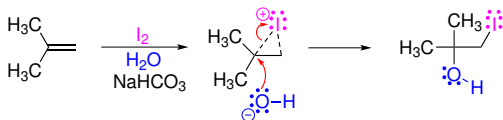


Adice halogenů na alkeny a alkyny

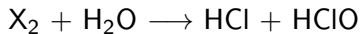
Reakce s halogenem v **nukleofilním rozpouštědle** (voda, alkohol, kyselina octová).



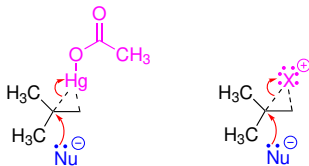
Jedná se o **anti-adici** probíhající podle **Markovnikovova pravidla**.



Reakci s halogenem ve vodě za nízké teploty lze považovat za adici HClO :



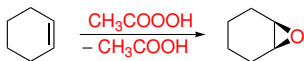
Analogie mezi **adící HXO** a **oxymerkurací**:



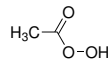
Epoxidace alkenů

Reakcí alkenů s peroxokyselinami vznikají **epoxidy**.

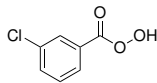
Jedná se o ***syn*-adici**.



Často používané peroxokyseliny:

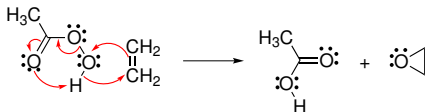


kyselina
perooctová



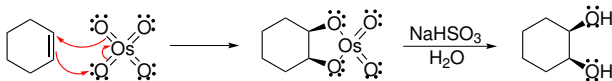
kyselina
m-chlorperoxobenzová
(MCPBA)

Mechanismus reakce:

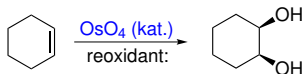


Dihydroxylace alkenů

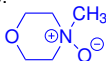
Jedná se o *syn*-adici.



Katalytická verze reakce:

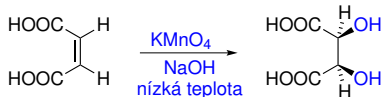


nebo:



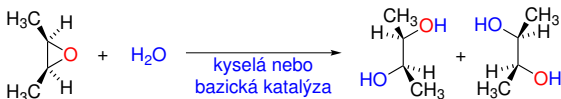
Dihydroxylace alkenů

Podobně KMnO_4 .

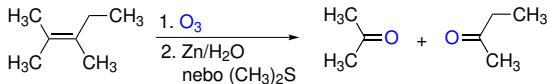


Dihydroxylace pomocí OsO_4 nebo KMnO_4 poskytuje *cis*-1,2-dioly (vicinální dioly).

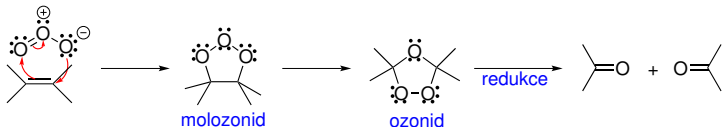
Hydrolyzou epoxidů vznikají *trans*-1,2-dioly (vicinální dioly).



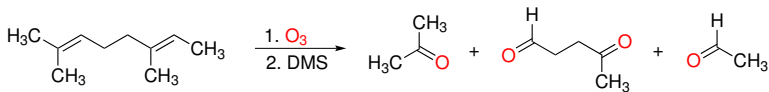
Ozonizace alkenů



Meziprodukty reakce:

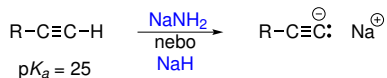


Ozonolýza byla užívána pro **určení pozice dvojné vazby**.

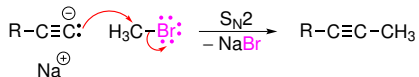


Alkylace terminálních alkinů

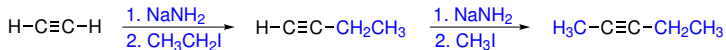
Terminální alkyne jsou **slabé báze**.



Acetylidový aniont může sloužit jako **nukleofil**, lze jej alkylovat primárními nebo methyl-deriváty.



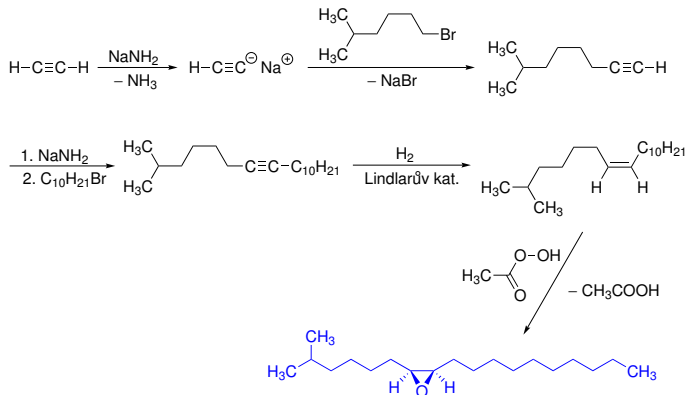
Užití reakce:

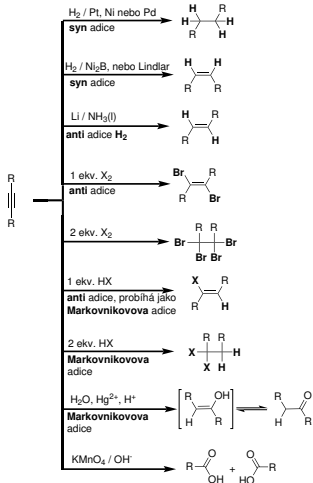
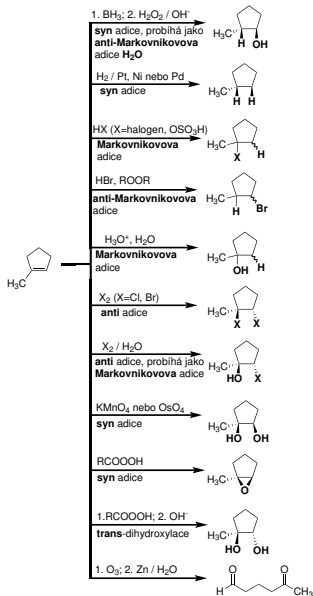


Alkylace terminálních alkinů

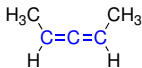


Feromon samičky bekyně velkohlavé (*Lymantria dispar*).

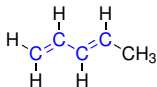




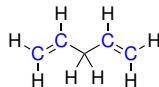
Konjugované π -systemy



kumulované
 π -vazby

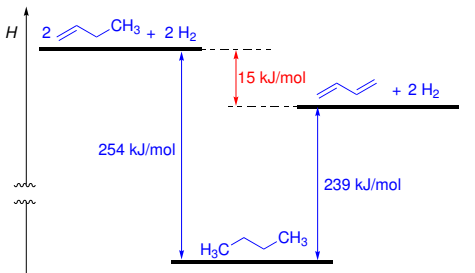


konjugované
 π -vazby



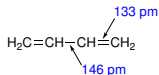
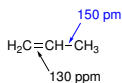
izolované
 π -vazby

Konjugace π vazeb vede ke stabilizaci molekuly.



Konjugované π -systemy

Vliv konjugace π vazeb na **délky vazeb**:



Molekulové orbitaly π -systemů:



— LUMO

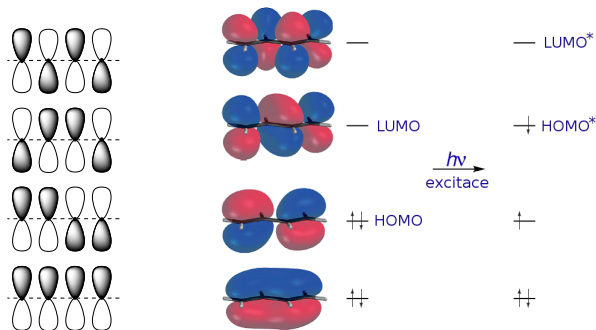


++ HOMO

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital; **LUMO** – Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

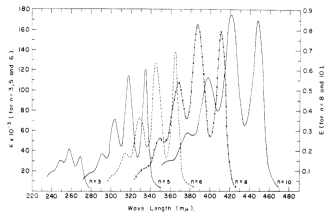
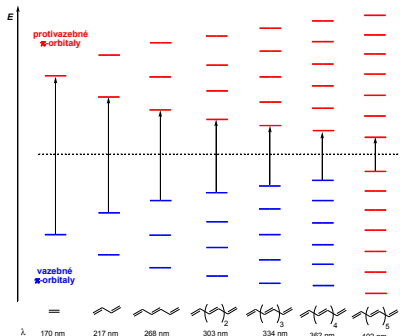
Konjugované π -systémy

Molekulové orbitály π -systémů:



S rostoucím počtem vazeb v konjugaci se **zmenšuje vzdálenost mezi HOMO a LUMO** \rightarrow **snižuje se energie fotonu** (roste vlnová délka) potřebná k excitaci.

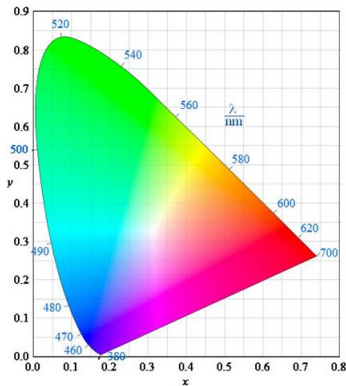
Konjugované π -systemy



Jakou barvu bude mít tetradeka-1,3,5,7,9,11,13-heptaen?



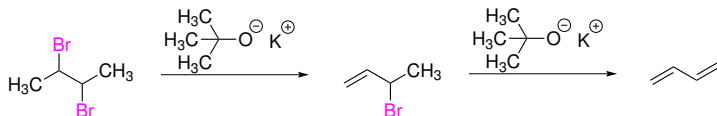
$\lambda = 402 \text{ nm}$



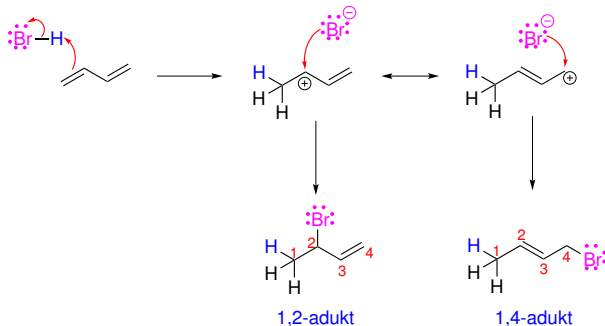
Sondheimer F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1960, str. 1675-1681

Reaktivita konjugovaných π -systémů

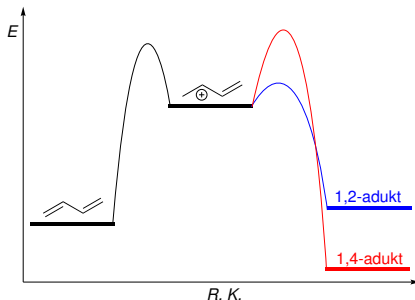
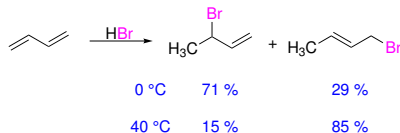
Příprava konjugovaných dienů



Elektrofilní adice

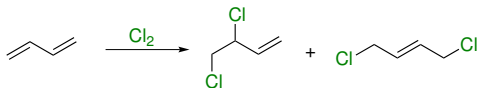


Reaktivita konjugovaných π -systémů

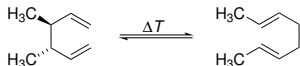


1,2-Adice – nižší teplota a krátký reakční čas (neustaví se rovnováha).

1,4-Adice – vyšší teplota a/nebo dlouhý reakční čas (ustaví se rovnováha).



Pericyklické reakce



- Cykloadiční reakce
- Elektrocyklizační reakce
- Sigmatropní přesmyky
- Cheletropické reakce
- Enové reakce

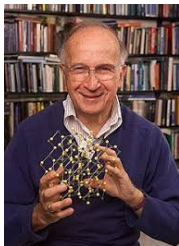
Společné rysy reakcí:

- Reakce nemají meziprodukty – **jeden tranzitní stav**.
- Dochází k **součinnému** zániku a vzniku vazeb.
- Reakce probíhají přes **cyklický tranzitní stav**.
- Průběh reakce lze předpovědět na základě **pravidel**.

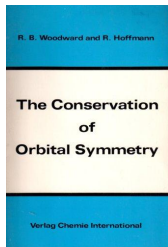
- **Woodwardovy-Hoffmannovy pravidla** – zachování orbitalové symetrie, korelace MO reaktantů a produktů na základě symetrie tranzitního stavu.



Robert Burns Woodward



Roald Hoffmann



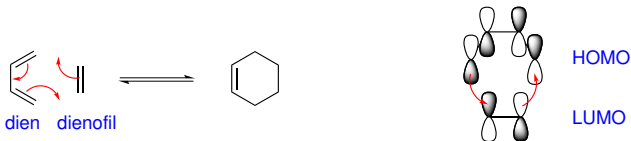
- **Interakce hraničních molekulových orbitalů** HOMO-LUMO (Kenichi Fukui).
- **Aromaticita a antiaromaticita tranzitního stavu** (Howard E. Zimmerman).

Cykloadice

Reagují dva π systémy, na úkor dvou π vazeb vznikají dvě σ vazby a vzniká nový cyklus.

Dielsova-Alderova reakce

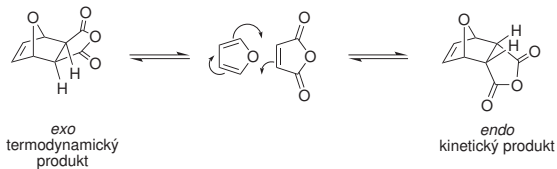
Cykloadice [4+2] probíhající v základním stavu.



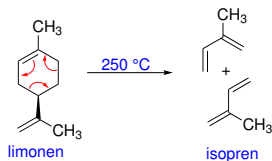
Nižší teplota – cykloadice:



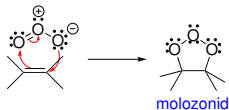
Cykloadice



Vyšší teplota – cykloreverze (eliminace):

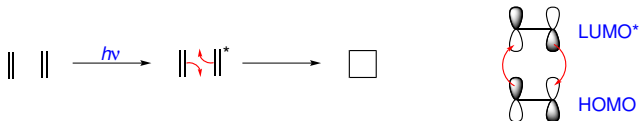


Příkladem [4+2] cykloadice jsou i 1,3-dipolární cykloadice:

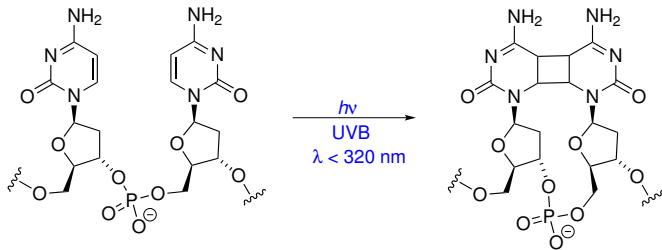


Fotochemická [2+2] cykloadice

Jedna z reagujících komponent musí být v **excitovaném stavu**.



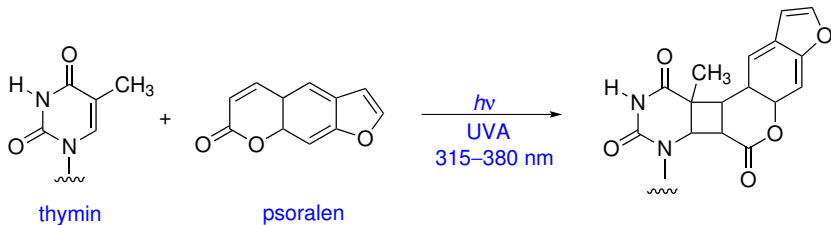
Příkladem může být např. **fotodimerace cytosinu** v DNA:



Oprava např. fotolyasa aktivovaná světlem ($\lambda = 300\text{--}600 \text{ nm}$).

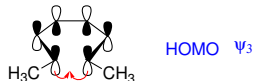
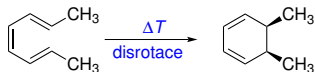
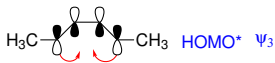
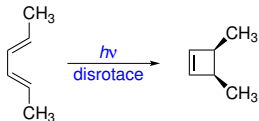
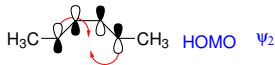
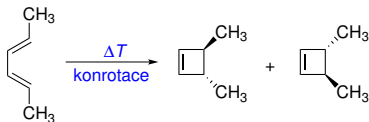


Léčba lupenky pomocí psoralenu:



Elektrocyclizace

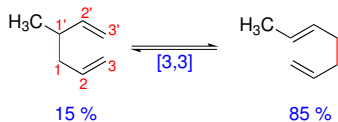
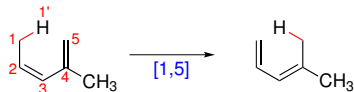
Reaguje konjugovaný π -systém, na úkor jedné π -vazby vznikne σ -vazba a dojde k uzavření cyklu.



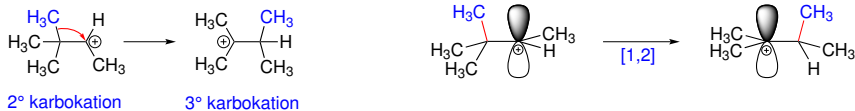
Počet elektronů	Způsob cyklizace	
	ΔT	$h\nu$
$4n$	konrotace	disrotace
$4n + 2$	disrotace	konrotace

Elektrocyclizace

Přesun σ -vazby v allylové pozici a posun π -systému.

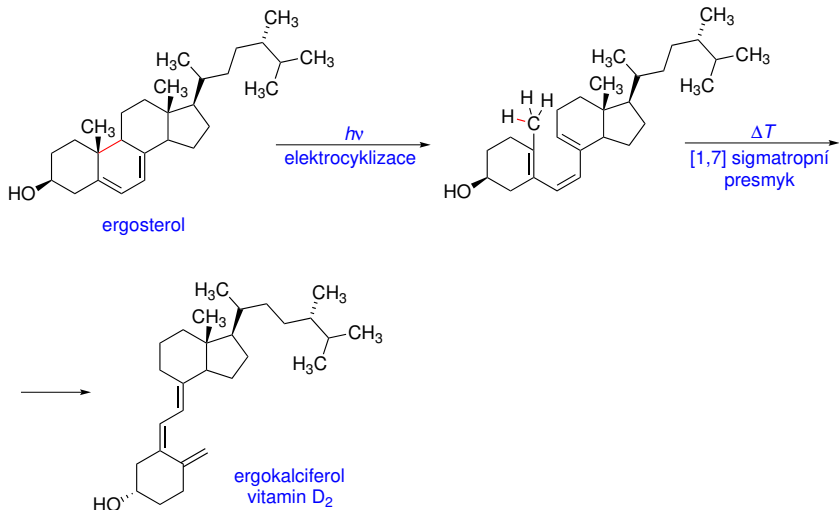


Přesmyky karbokationtů lze považovat za [1,2] sigmatropní přesmyky.



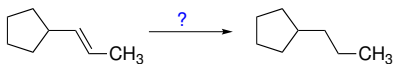
Pericyklické reakce

Biosyntéza vitamínu D₂ (ergokalciferolu):



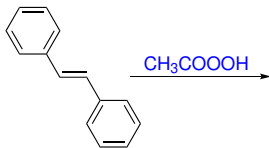
Příklad č. 1

Doplňte reagent a podmínky, za kterých je možné provést tuto reakci.



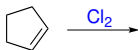
Příklad č. 2

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



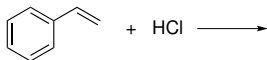
Příklad č. 3

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



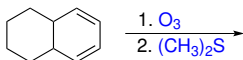
Příklad č. 4

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



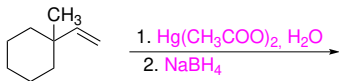
Příklad č. 5

Doplňte hlavní produkt/y následující reakce.



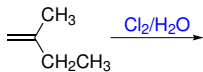
Příklad č. 6

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



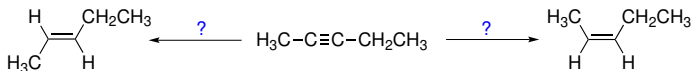
Příklad č. 7

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



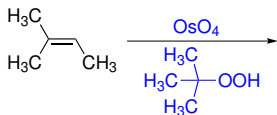
Příklad č. 8

Doplňte reagent a podmínky, za kterých je možné provést tyto reakce.



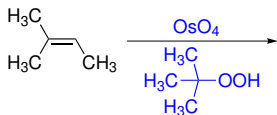
Příklad č. 9

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



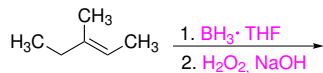
Příklad č. 9

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



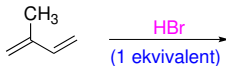
Příklad č. 10

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



Příklad č. 11

Doplňte očekávané produkty adice **jednoho ekvivalentu** HBr na isopren.

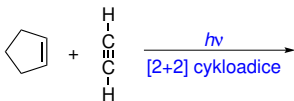


Příklad č. 11

Řešení:

Příklad č. 12

Doplňte hlavní produkt následující [2+2] cykloadiční reakce, při které jedna z komponent reaguje v excitovaném stavu.



Příklad č. 13

Doplňte hlavní produkt následující [2+4] cykloadiční reakce.

