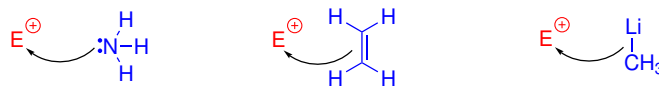


Studijní materiál ke psaní mechanismů organických reakcí

Mechanismus chemické reakce je sled elementárních chemických reakcí, ze kterých se skládá chemická přeměna výchozích látek na produkty. Důležitým rysem organických reakcí je, že jsou sledem relativně malého počtu **jednoduchých** reakčních kroků a teprve jejich kombinace dává vzniknout celé škále organických reakcí. **Mechanismus chemické reakce musí být potvrzen experimentálně, nelze jej vytvořit na papíře.**

Dominantní část organických reakcí probíhá **polárním mechanismem**. Můžeme si představit, že zahrnují pohyb elektronové hustoty z místa jejího přebytku do místa s elektronovým zředěním. Jedná se o zjednodušení, které však velmi dobře funguje.

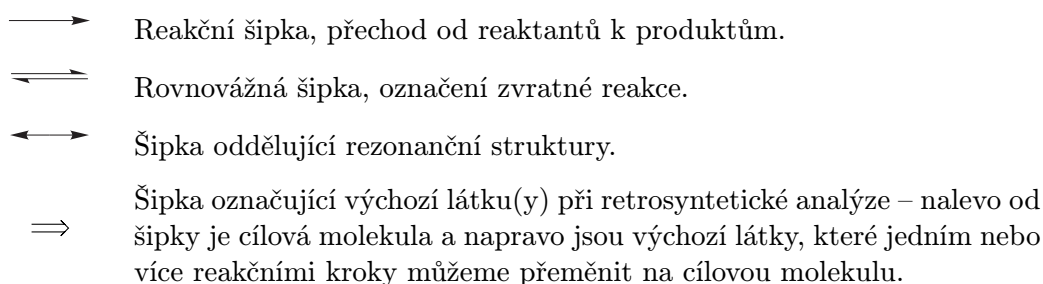
Molekula nebo atom, který je zdrojem elektronů, se nazývá **nukleofil**, molekula nebo atom, který vykazuje nedostatek elektronové hustoty, se nazývá **elektrofil**. Reagující části molekul a způsob jejich interakce můžeme proto často odhadnout z rozložení elektronové hustoty v molekule. Nukleofil nemusí nést pouze ne vazebný elektronový pár, zdrojem elektronového páru může být také π nebo σ vazba. Elektrofil nese prázdný orbital.



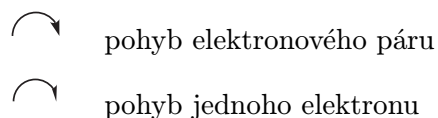
K popisu vazebných změn se v současné literatuře používá formalismus, zavedený Robinsonem, kdy se zahnutou šipkou popisuje posun elektronové hustoty.

Doporučení pro psaní mechanismů organických reakcí

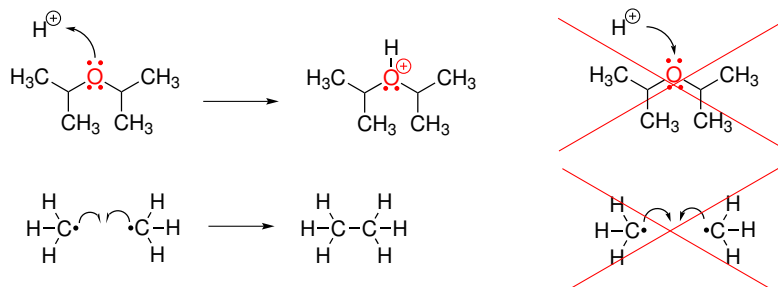
1. V zápisu mechanismů se setkáváme s šipkami, které nesmíme zaměňovat



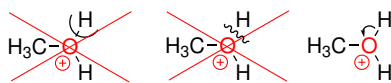
2. Pohyb elektronů v zápise mechanismu označujeme pomocí zahnutých šipek



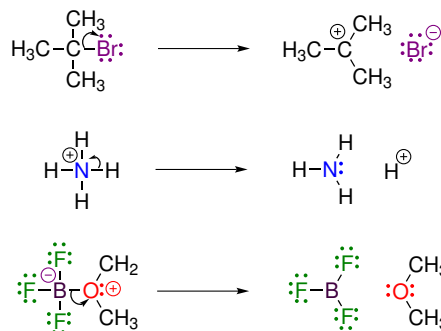
Tyto šipky používáme pouze k označení pohybu elektronů, **nesmíme je použít ke znázornění pohybu atomů!**



Značky, ze kterých není patrný pohyb elektronů při reakci, se snažte nahrazovat zahnutými šipkami

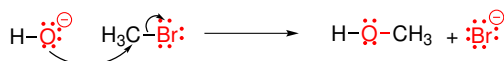


3. Změnu velikosti formálního náboje během reakce, kdy na atomu dochází k vazebným změnám, lze odvodit ze směru pohybu elektronového páru/elektronu:

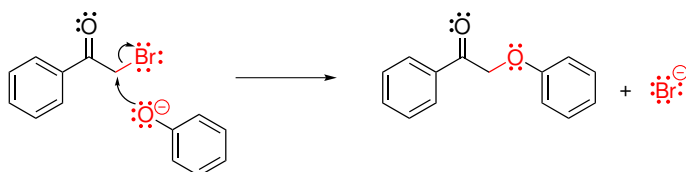


4. Pokud známe mechanismus reakce, strukturu produktu jednoduše odvodíme provedením vazebných změn znázorněných zahnutými šipkami. Mechanismus každé reakce je spojen s určitými charakteristickými „vzory“ posunů elektronových párů a elektronů.

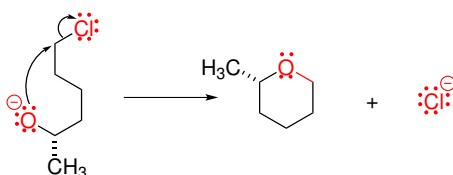
Jako příklad si můžeme uvést nukleofilní substituci probíhající mechanismem S_N2 . Atom bromu vázaný k sp^3 hybridizovanému atomu uhlíku, který není stericky stíněný, je ideální odstupující skupinou v bimolekulární nukleofilní substituci. Nukleofilem je zde hydroxidový anion. Schéma ukazuje posuny elektronových párů spojené s tímto mechanismem.



Stejným mechanismem reaguje fenoxidový anion (nukleofil) s fenacylbromidem. Aplikujeme stejný vzor posunů elektronových párů, všechny ostatní vazby zůstávají nedotčeny. Provedením změn odvodíme strukturu produktů.



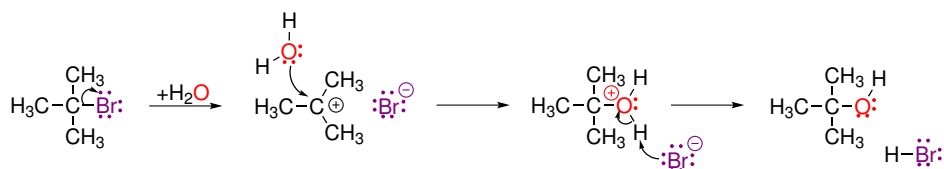
Jako S_N2 probíhá i následující intramolekulární nukleofilní substituce. Logika vede k tomu, že vzniká šestičlenný heterocyklus a že dochází k zachování konfigurace na centru chiralitě (vazba mezi kyslíkem a uhlíkem nezaniká).



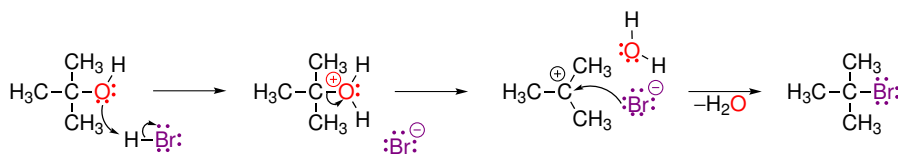
Následující pasáž obsahuje specifitější rady vztahující se k různým typům reakcí. Jsou proto vhodným doplňkem k pozdějšímu studiu organické chemie, kdy budou probírány konkrétní reakce.

5. Při psaní mechanismů zvrtných reakcí můžeme využít **principu mikroskopické reverzibility** – zvrtná reakce probíhá přes naprosto stejné meziproducty a stejné jsou i vazebné změny, jen se obrací jejich pořadí a opačný je také směr pohybu elektronové hustoty.

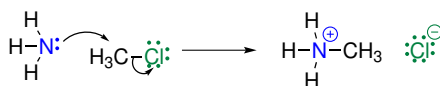
Přímá reakce:



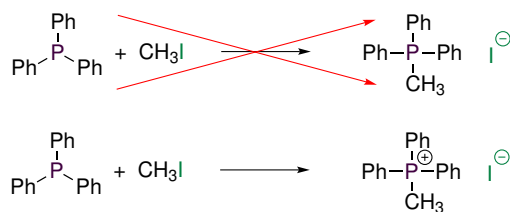
Zpětná reakce:



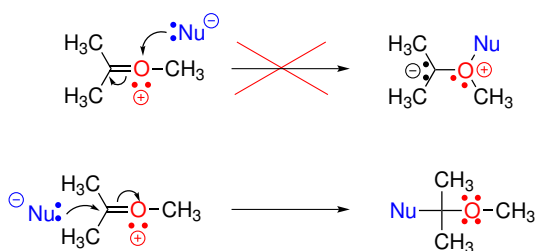
6. U prvků druhé periody nesmí být překročen elektronový oktet! Pokud během reakce hrozí překročení elektronového oktetu na tomto atomu, musí současně některá z vazeb vycházejících z tohoto atomu zaniknout.



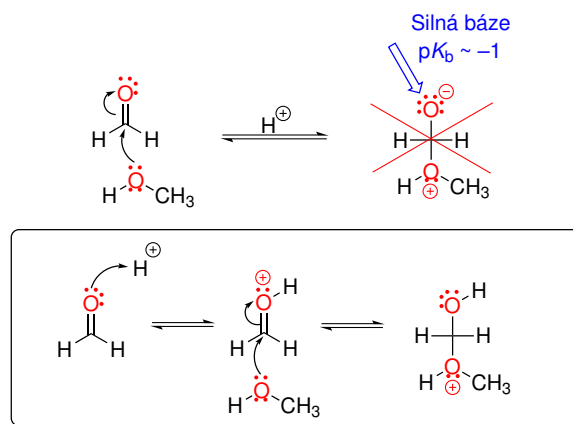
7. V každém kroku chemické reakce dochází k zachování celkového náboje.



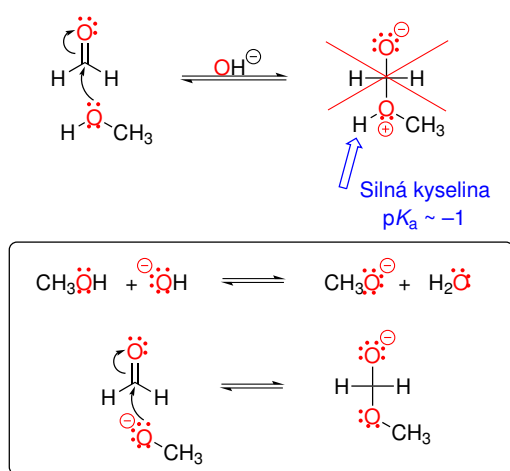
8. Kladně nabitý atom nemusí být vždy elektrofilem.



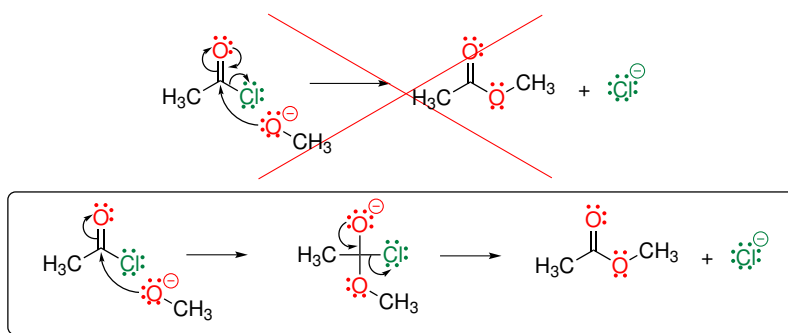
9. Mechanismus reakce probíhající v silně kyselém prostředí nemůže zahrnovat silně bazický meziprodukt. Pokud v reakční směsi nenajdeme vhodný pár elektrofilu a nukleofilu, který by vyhovoval, je vhodné protonovat bazický atom v elektrofilu.



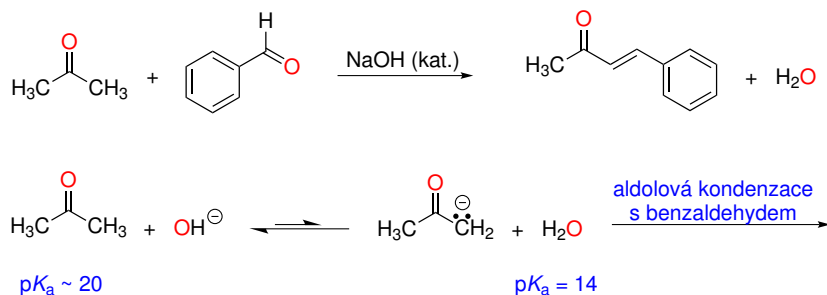
10. Podobně reakce probíhající v silně zásaditém prostředí nemůže probíhat přes silně kyselé meziprodukty. Pokud v reakční směsi nenajdeme vhodný pár elektrofilu a nukleofilu, který by vyhovoval, je vhodné deprotonovat elektronegativní atom v nukleofilu.



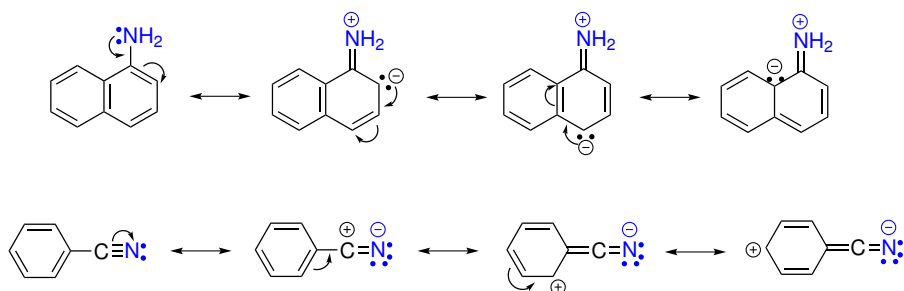
11. Je vhodné, alespoň do získání určité zběhlosti, kreslit reakční mechanismy po elementárních krocích. Přestože je to pracnější, lépe to umožní vyhnout se chybám a v neposlední řadě také pochopit průběh reakce.



12. I minoritně zastoupený meziprodukt v rovnováze s výchozí látkou může poskytnout hlavní produkt reakce. Podmínkou je, aby jedna z následných reakcí byla nevratná, nebo aby byl produkt vysoce stabilní a jeho vznik by byl preferován termodynamicky. Například aldolová kondenzace acetonu s benzaldehydem za bazické katalýzy zahrnuje acidobazickou rovnováhu acetonu s jeho enolátem, kdy je rovnováha posunuta ve prospěch acetonu. Jedna z následných reakcí enolátu je však nevratná a přispívá tak k neustálému posouvání rovnováhy a odčerpávání acetonu z reakční směsi.



13. Rezonanční (mezomerní) struktury ukazují rozložení elektronové hustoty v konjugovaných π systémech. Je rozumné při odvozování rezonančních struktur začít pohybem elektronového páru dvojně vazby k elektronegativnímu atomu nebo pohybem elektronového páru od donorního atomu. Při odvozování rezonančních struktur se snažíme postupovat po krocích, vyhýbáme se složitým přesunům elektronové hustoty.



Pamatujte, že rezonanční struktury nejsou existujícími formami molekuly, jedná se pouze **imaginární vzorce** odvozené polarizací elektronové hustoty v konjugovaném π systému. Ani jedna rezonanční struktura plně nevystihuje rozložení elektronové hustoty v molekule, o tom vypovídá až jejich kombinace. S výjimkou některých symetrických molekul také nelze kvantifikovat příspěvek jednotlivých rezonančních struktur k výslednému hybridu, jejich příspěvek lze jen odhadovat na základě kvalitativních úvah.