

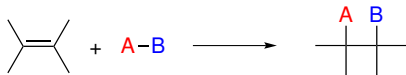
# Základy organické chemie

Jaromír Literák



# Adiční reakce nenasycených uhlovodíků

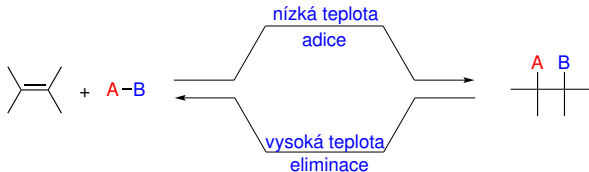
Mechanismus **elektrofilní adice**, také probíhají **radikálové adice**.



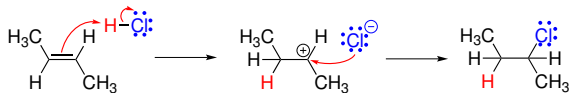
Adice je obvykle **exotermní** –  $\sigma$  vazby mají vyšší disociační energii než  $\pi$  vazba.

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

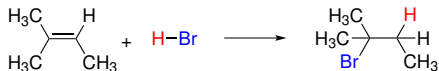
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



# Adice halogenvodíků



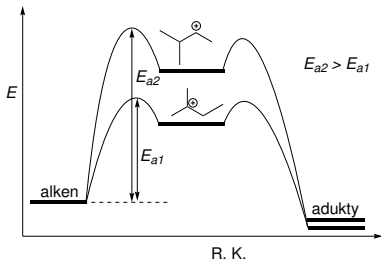
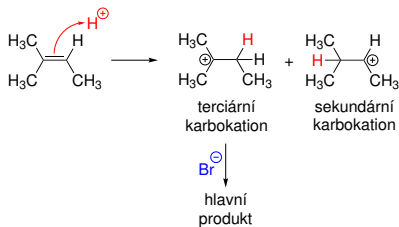
**1869** – **Vladimir Markovnikov** zkoumal adice HBr na nesymetricky substituované alkeny.



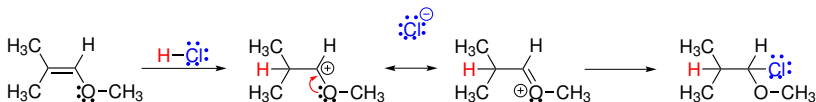
*Atom vodíku se váže do vinylové pozice, ve které je více atomů vodíku.*

# Adice halogenvodíků

## Podstata Markovnikovova pravidla



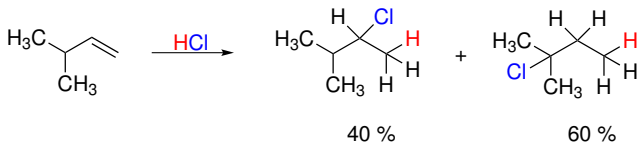
Novější znění pravidla: při iontové adici reakce probíhá přes **stabilnější karbokation**.



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

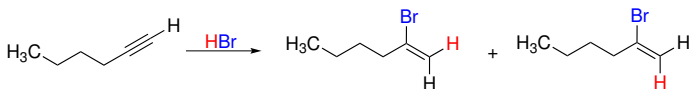
Reakce probíhá **radikálovým řetězovým mechanismem**, má tři fáze:

- Iniciace
- Propagace
- Terminace

# Adice halogenvodíků

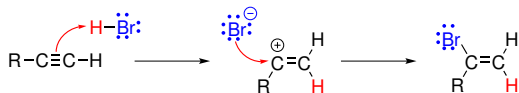
## Adice halogenvodíků na alkyny

Obecně pomalejší reakce než s alkeny.

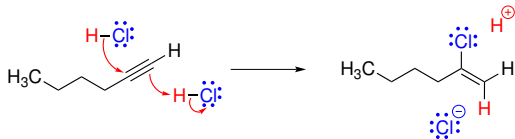


Reakce může probíhat více mechanismy.

S vinylickým karbokationtem jako meziproduktem.

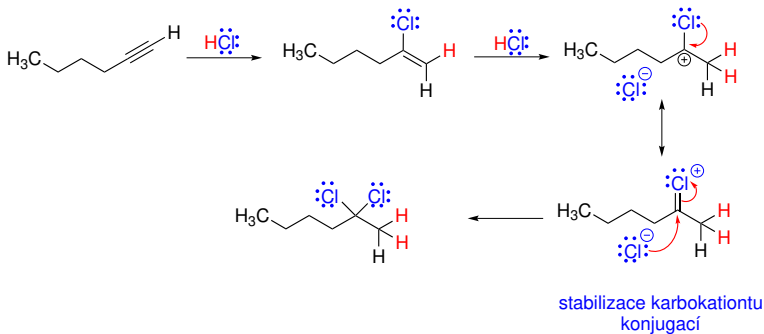


Termolekulárním mechanismem



## Adice halogenvodíků na alkyny

Adice respektuje Markovnikovovo pravidlo.

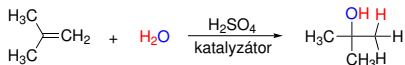




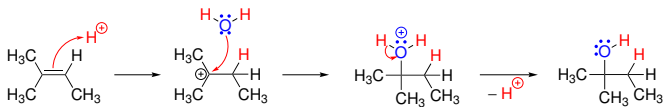
# Hydratace alkenů a alkyňů

Kysele katalyzovaná adice vody.

Reakce respektuje **Markovnikovovo pravidlo**.



Mechanismus reakce:



relativní rychlost kyselí katalyzované hydratace



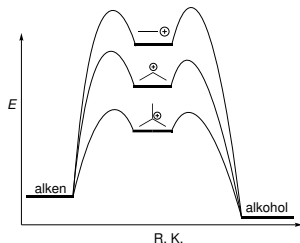
1



$10^6$

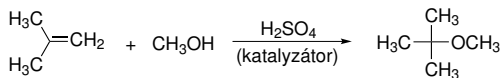


$10^{11}$

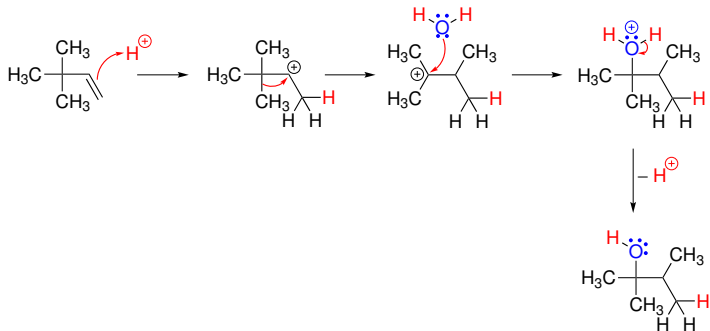


# Hydratace alkenů a alkyňů

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



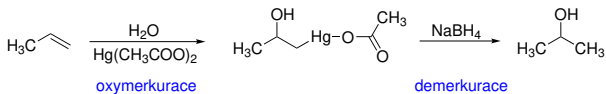
Karbokation může podlehnout **přesmyku**.



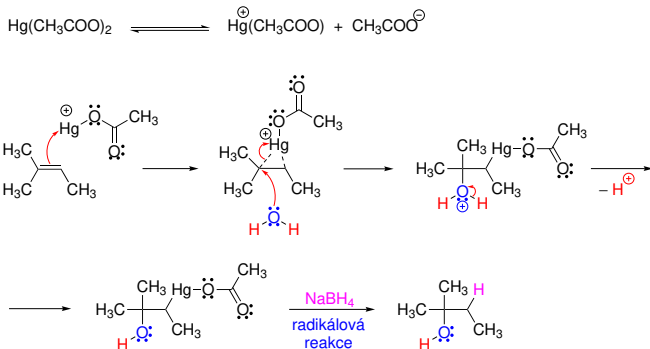
# Hydratace alkenů a alkinů

## Oxymerkurace-demerkurace

Alternativa ke kyselé katalyzované hydrataci.

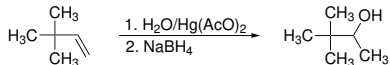


## Mechanismus:

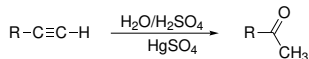


# Hydratace alkenů a alkyňů

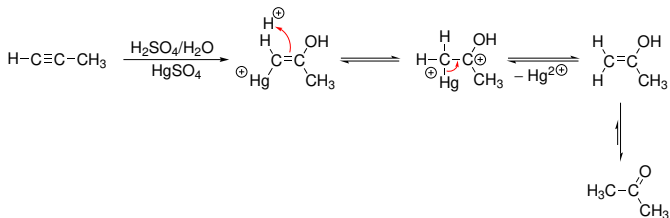
Při oxymerkuraci obvykle **nenastává přesmyk karbokationtu**.



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



Reakce je katalyzována kyselinou a rtuťnatým kationtem.

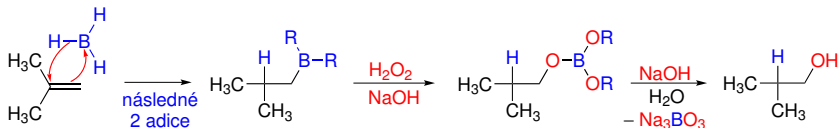


# Hydroborace-oxidace alkenů a alkynů



## Herbert C. Brown

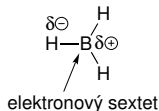
Sekvence **adice boranu** – **oxidace boranu** na ester kyseliny borité – **hydrolyzá esteru** na **alkohol** a sůl kyseliny borité.



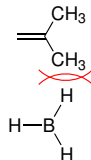
# Hydroborace-oxidace alkenů a alkynů

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

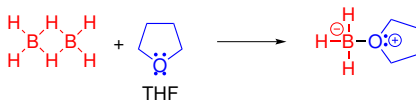
**elektronový efekt**



**sterická interakce**

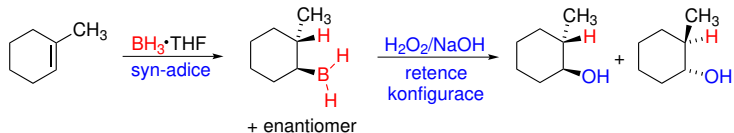


Boran existuje ve formě málo reaktivního **diboranu**, prakticky se pro hydroboraci používají komplexy boranu a Lewisovy báze.

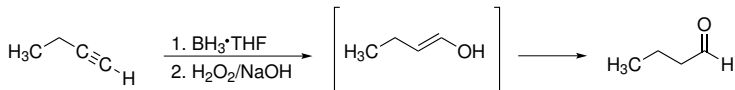


# Hydroborace-oxidace alkenů a alkynů

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

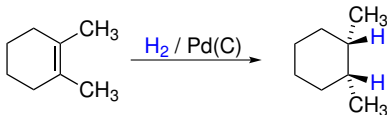


**Hydroborace alkynů** – terminální alkyny poskytují **aldehydy**, vnitřní alkyny **ketony**.

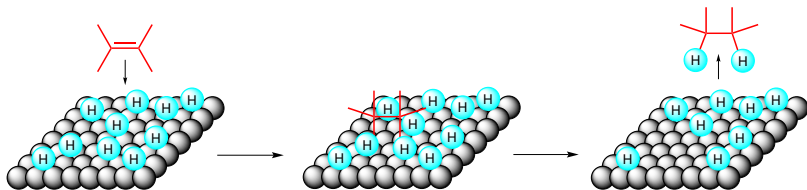


# Katalytická hydrogenace alkenů a alkinů

Jedná se o **syn-adici**.



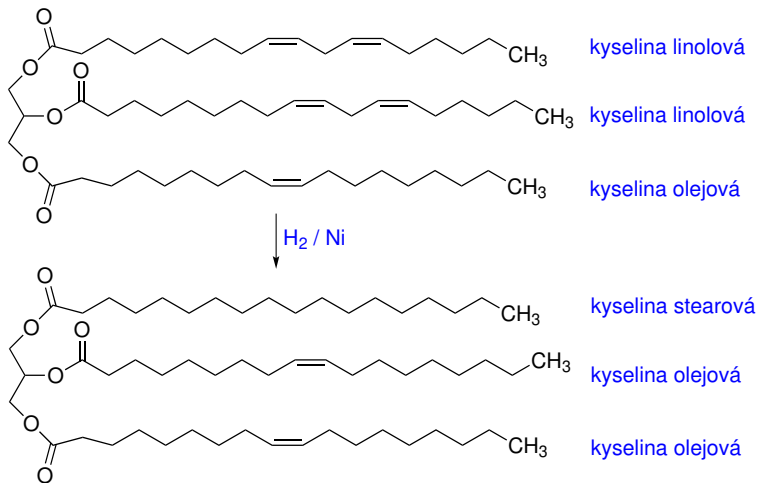
Typické katalyzátory: Pd, Pt, Raney-Ni





# Katalytická hydrogenace alkenů a alkyňů

## Výroba částečně ztužených tuků



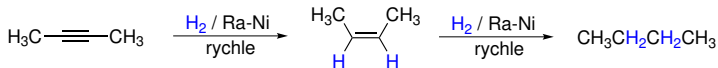
# Katalytická hydrogenace alkenů a alkyň

## Výroba částečně ztužených tuků

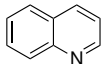


# Katalytická hydrogenace alkenů a alkyňů

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



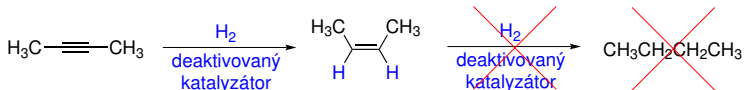
Řešení spočívá v použití **deaktivovaných katalyzátorů** – Ni<sub>2</sub>B, Lindlarův katalyzátor:



chinolin

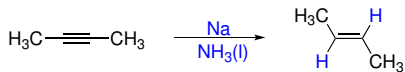
Pd/BaSO<sub>4</sub> CH<sub>3</sub>OH

Reakcí vzniká **cis-alken**:

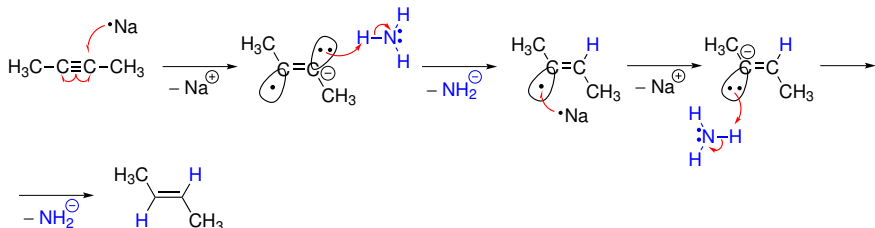


# Katalytická hydrogenace alkenů a alkinů

Redukci alkinu na *trans*-alken lze uskutečnit alkalickým kovem rozpuštěným v kapalném amoniaku (*b.v.* =  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

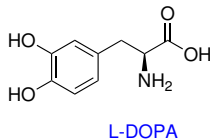
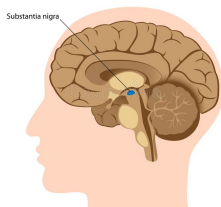
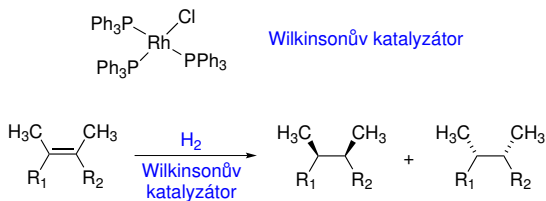


Mechanismus:



# Katalytická hydrogenace alkenů a alkyňů

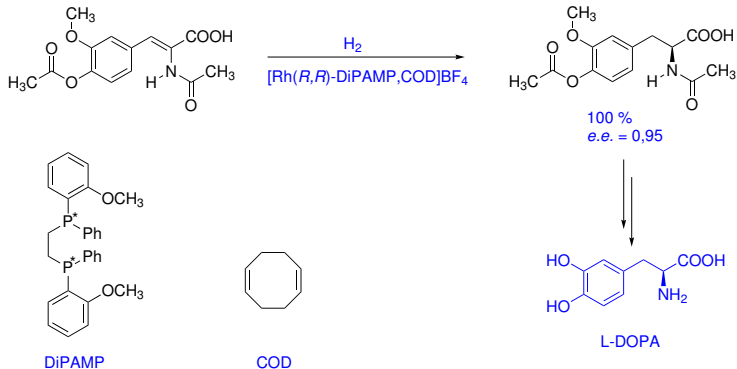
## Homogenní katalyzátory pro hydrogenaci alkenů.



# Katalytická hydrogenace alkenů a alkyňů

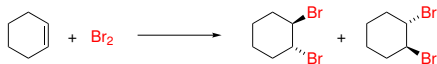


William S. Knowles

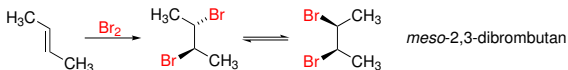
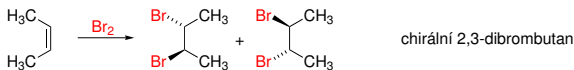
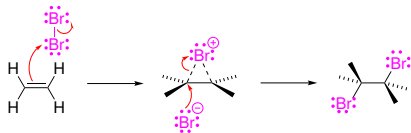


# Adice halogenů na alkeny a alkyny

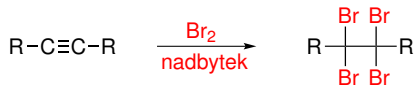
Dobře se adují  $\text{Cl}_2$  a  $\text{Br}_2$ , reakce s  $\text{F}_2$  je bouřlivá, adice  $\text{I}_2$  je energeticky nevýhodná.



Jedná se o *anti*-adici.



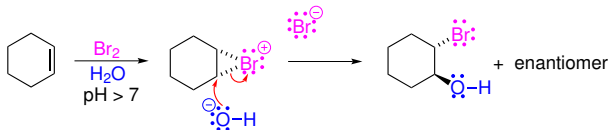
# Adice halogenů na alkeny a alkyny



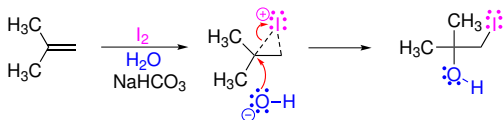


# Adice halogenů na alkeny a alkyny

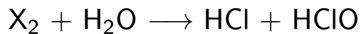
Reakce s halogenem v **nukleofilním rozpouštědle** (voda, alkohol, kyselina octová).



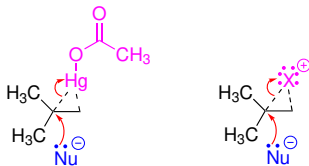
Jedná se o **anti-adici** probíhající podle **Markovnikovova pravidla**.



Reakci s halogenem ve vodě za nízké teploty lze považovat za adici  $\text{HClO}$ :



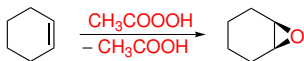
Analogie mezi **adící HXO** a **oxymerkurací**:



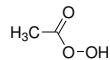
# Epoxidace alkenů

Reakcí alkenů s peroxokyselinami vznikají **epoxidy**.

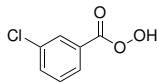
Jedná se o ***syn*-adici**.



Často používané peroxokyseliny:

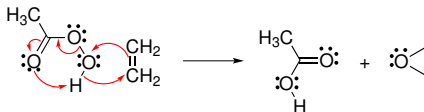


kyselina  
perooctová



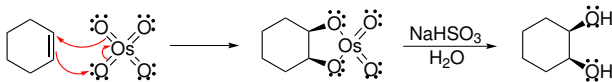
kyselina  
*m*-chlorperoxobenzová  
(MCPBA)

Mechanismus reakce:

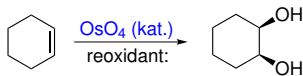


# Dihydroxylace alkenů

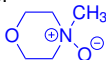
Jedná se o *syn*-adici.



Katalytická verze reakce:

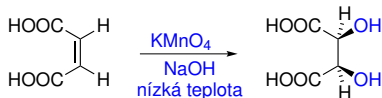


nebo:



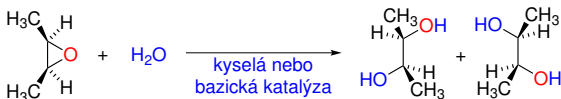
# Dihydroxylace alkenů

Podobně  $\text{KMnO}_4$ .

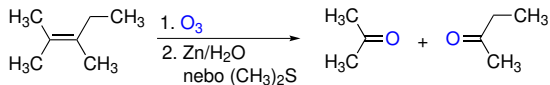


Dihydroxylace pomocí  $\text{OsO}_4$  nebo  $\text{KMnO}_4$  poskytuje *cis*-1,2-dioly (vicinální dioly).

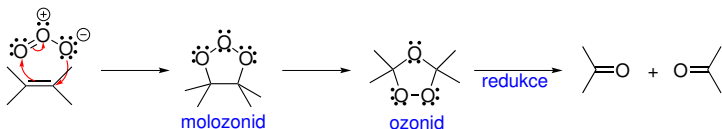
Hydrolyzou epoxidů vznikají *trans*-1,2-dioly (vicinální dioly).



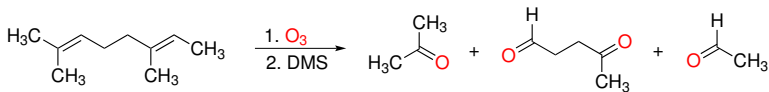
# Ozonizace alkenů



Meziprodukty reakce:

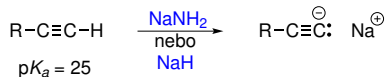


Ozonolýza byla užívána pro **určení pozice dvojné vazby**.

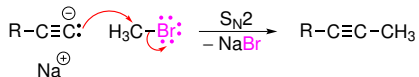


# Alkylace terminálních alkinů

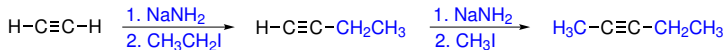
Terminální alkyne jsou **slabé báze**.



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

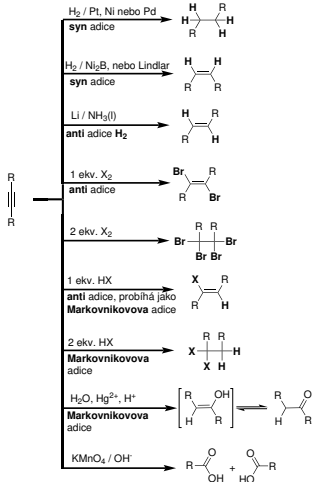
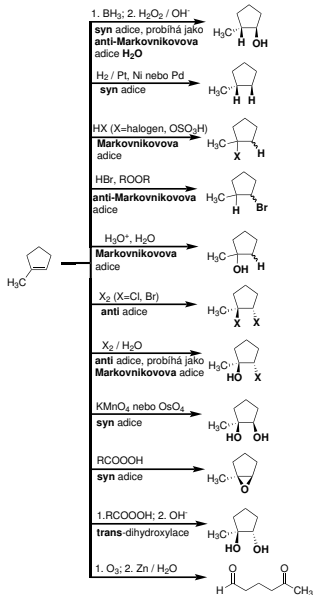


Užití reakce:

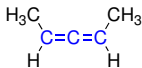




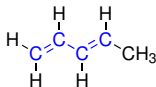




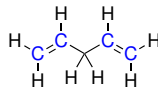
# Konjugované $\pi$ -systemy



kumulované  
 $\pi$ -vazby

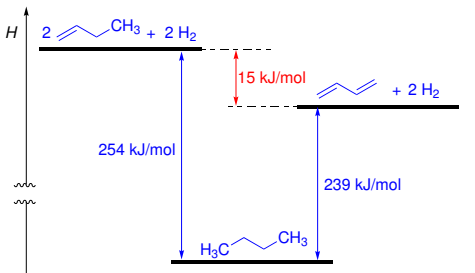


konjugované  
 $\pi$ -vazby



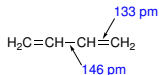
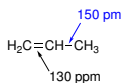
izolované  
 $\pi$ -vazby

Konjugace  $\pi$  vazeb vede ke stabilizaci molekuly.



# Konjugované $\pi$ -systemy

Vliv konjugace  $\pi$  vazeb na **délky vazeb**:



Molekulové orbitaly  $\pi$ -systemů:



— LUMO

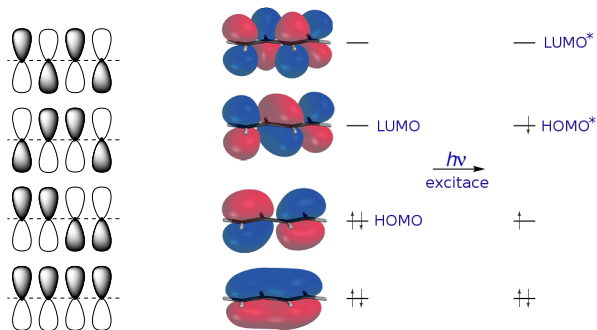


+ HOMO

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

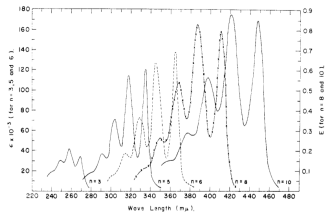
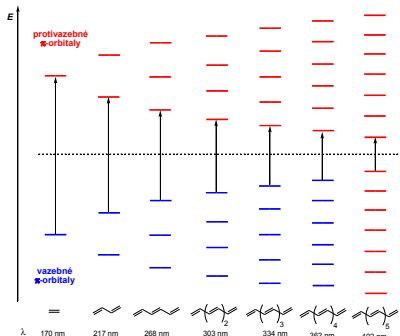
# Konjugované $\pi$ -systémy

## Molekulové orbitály $\pi$ -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.

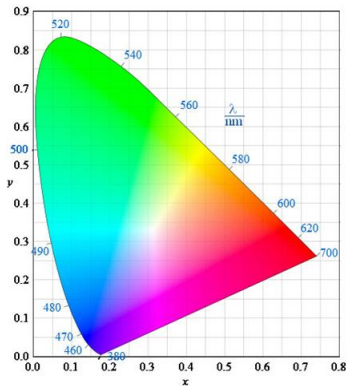
# Konjugované $\pi$ -systemy



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



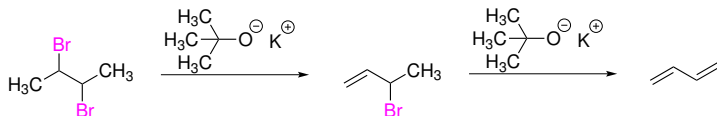
$\lambda = 402 \text{ nm}$



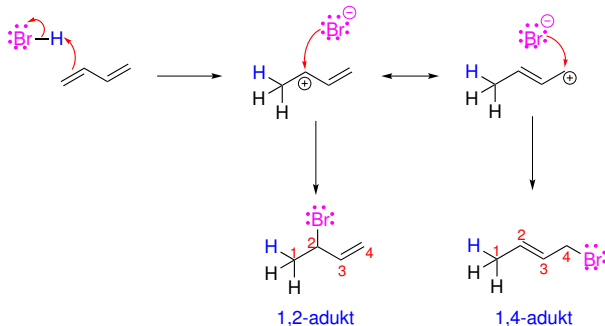


# Reaktivita konjugovaných $\pi$ -systémů

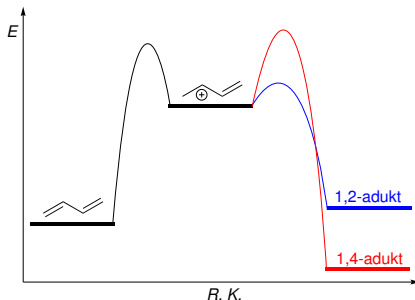
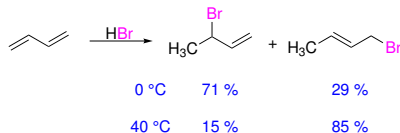
## Příprava konjugovaných dienů



## Elektrofilní adice

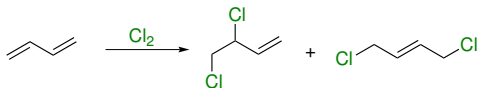


# Reaktivita konjugovaných $\pi$ -systémů



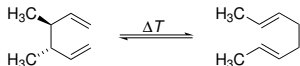
**1,2-Adice** – nižší teplota a krátký reakční čas (neustaví se rovnováha).

**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

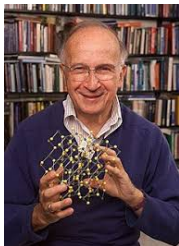
## Společné rysy reakcí:

- 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**.

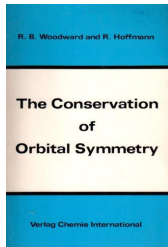
- **Woodwardovy-Hoffmannovy pravidla** – zachování orbitalové symetrie, korelace MO reaktantů a produktů na základě symetrie tranzitního stavu.



Robert Burns Woodward



Roald Hoffmann



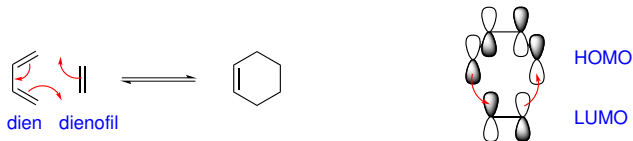
- **Interakce hraničních molekulových orbitalů** HOMO-LUMO (Kenichi Fukui).
- **Aromaticita a antiaromaticita tranzitního stavu** (Howard E. Zimmerman).

# Cykloadice

Reagují dva  $\pi$  systémy, na úkor dvou  $\pi$  vazeb vznikají dvě  $\sigma$  vazby a vzniká nový cyklus.

## Dielsova-Alderova reakce

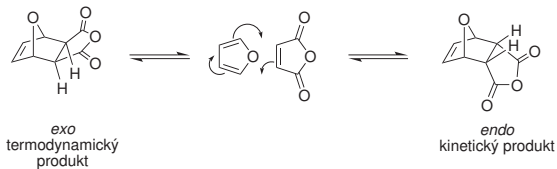
Cykloadice [4+2] probíhající v základním stavu.



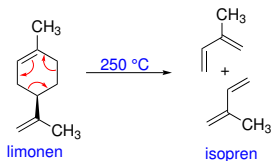
Nižší teplota – cykloadice:



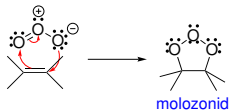
# Cykloadice



Vyšší teplota – cykloreverze (eliminace):

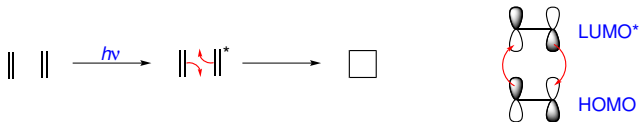


Příkladem [4+2] cykloadice jsou i 1,3-dipolární cykloadice:

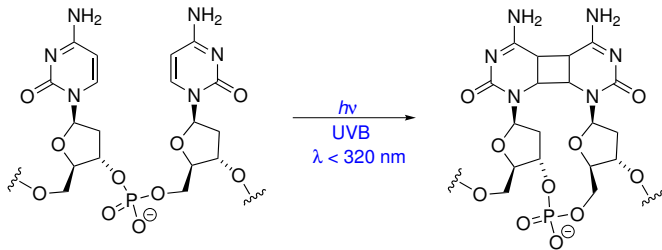


## Fotochemická [2+2] cykloadice

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



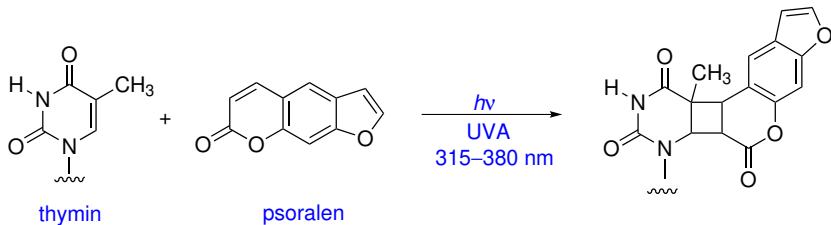
Příkladem může být např. **fotodimerace cytosinu** v DNA:



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

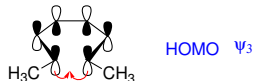
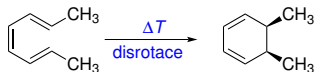
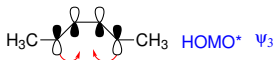
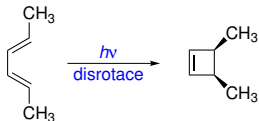
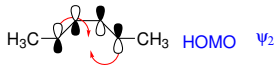
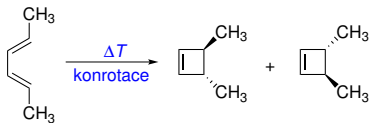


Léčba lupenky pomocí psoralenu:



# Elektrocyclizace

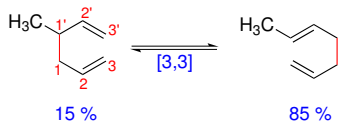
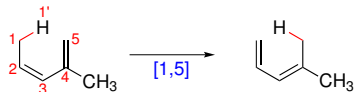
Reaguje konjugovaný  $\pi$ -systém, na úkor jedné  $\pi$ -vazby vznikne  $\sigma$ -vazba a dojde k uzavření cyklu.



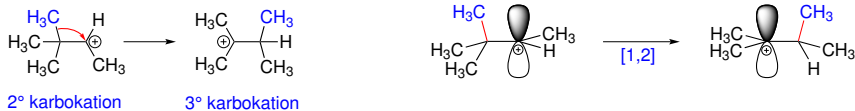
Počet elektronů	Způsob cyklizace	
	$\Delta T$	$h\nu$
$4n$	konrotace	disrotace
$4n + 2$	disrotace	konrotace

# Sigmatropní přesmyky

Přesun  $\sigma$ -vazby v allylové pozici a posun  $\pi$ -systému.



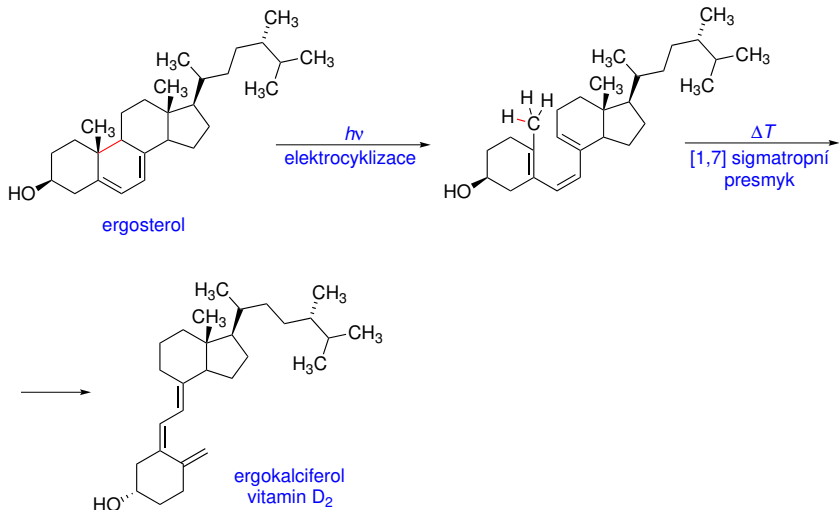
Přesmyky karbokationtů lze považovat za [1,2] sigmatropní přesmyky.





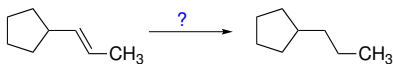
# Pericyklické reakce

## Biosyntéza vitamínu D<sub>2</sub> (ergokalciferolu):



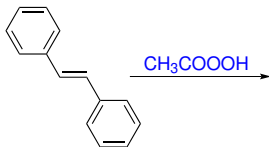
# Příklad č. 1

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



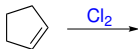
## Příklad č. 2

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



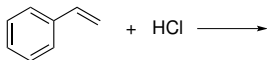
## Příklad č. 3

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



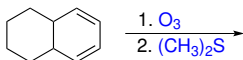
## Příklad č. 4

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



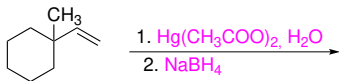
# Příklad č. 5

Doplňte hlavní produkt/y následující reakce.



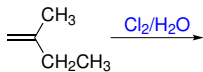
# Příklad č. 6

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



# Příklad č. 7

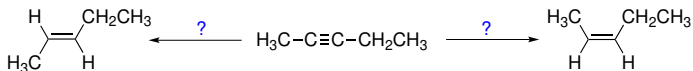
Doplňte hlavní produkt následující reakce.





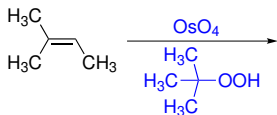
# Příklad č. 8

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



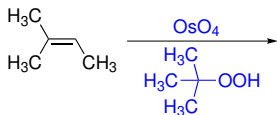
# Příklad č. 9

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



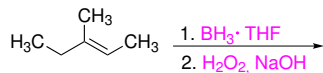
# Příklad č. 9

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



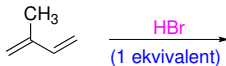
# Příklad č. 10

Doplňte hlavní produkt následující reakce.



# Příklad č. 11

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

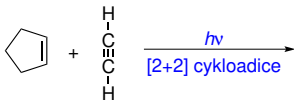


# Příklad č. 11

**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.

