

Rychlostní rovnice – bimolekulární mechanismus

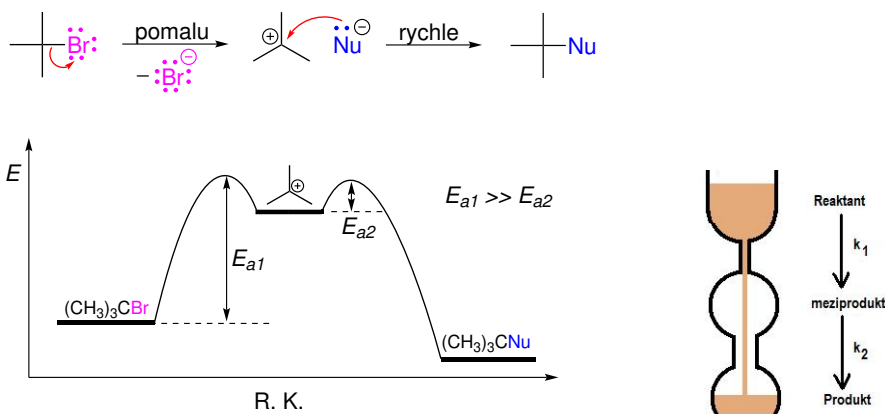
$$v = \frac{dc(\text{R-Nu})}{dt} = -\frac{dc(\text{R-X})}{dt} = k \cdot c(\text{R-X}) \cdot c(\text{Nu}^-)$$

v je rychlost reakce a k je (bimolekulární) rychlostní konstanta, závisí na reaktivitě substrátu, nukleofilu, rozpouštědla, teplotě... Součin koncentrací $c(\text{R-X}) \cdot c(\text{Nu}^-)$ je přímo úměrný pravděpodobnosti srážek molekul.

V tranzitním stavu je atom uhlíku substrátu obklopen substituenty, nukleofilem a odstupující skupinou → jeho energie (a tím i aktivační energie E_a spolu s rychlostní konstantou) silně závisí na sterické náročnosti substituentů.

Monomolekulární nukleofilní substituce S_N1

Mechanismus reakce zahrnuje dva kroky.



Meziproduktem S_N1 je nestabilní (a reaktivní) karbokation → aktivační energie prvního kroku je výrazně vyšší než aktivační energie druhé reakce – první krok je výrazně pomalejší než druhý, stává se **krokem určujícím celkovou rychlost reakce**.

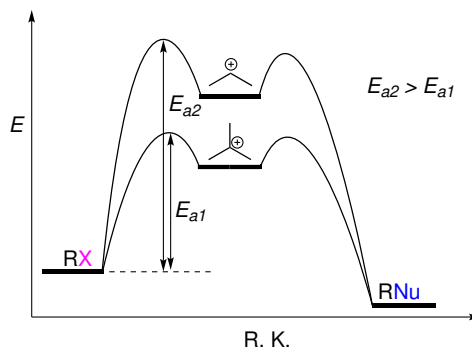
Rychlostní rovnice – monomolekulární mechanismus

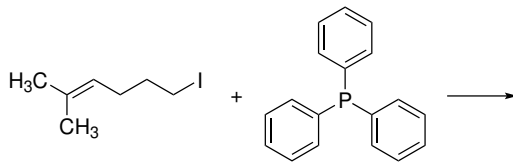
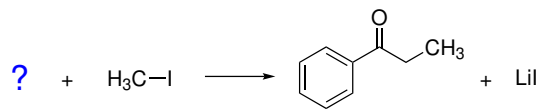
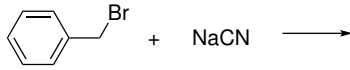
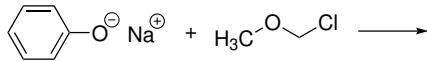
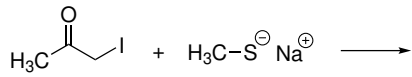
$$v = \frac{dc(\text{R-Nu})}{dt} = -\frac{dc(\text{R-X})}{dt} = k \cdot c(\text{R-X})$$

v je rychlost reakce a k je (monomolekulární) rychlostní konstanta, závisí na reaktivitě substrátu, rozpouštědla, teplotě...

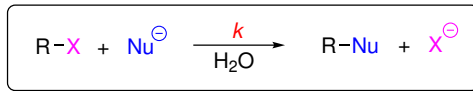
Reakční rychlost S_N1 **nezávisí** na koncentraci ani kvalitě nukleofilu.

Velkou roli ale hraje **stabilita karbokationtu**.



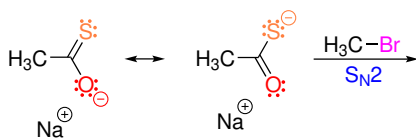


2. Analyzujte následující tabulky, které zachycují nukleofilitu a bazicitu různých molekul, a pokuste se definovat souvislost mezi nukleofilitou a bazicitou/velikostí nukleofilního atomu.



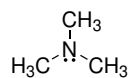
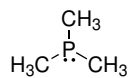
	$\text{p}K_{\text{a}}$	k/k_0		$\text{p}K_{\text{a}}$	k/k_0
ClO_4^{\ominus}	-10	0,0	I^{\ominus}	-10	120.000
H_2O	0,0	1,0	Br^{\ominus}	-9	5.000
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^{\ominus}$	+4,8	900	Cl^{\ominus}	-7	1.100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\ominus}$	+10	2.000	F^{\ominus}	+3	0,0
HO^{\ominus}	+14,0	12.000			
<hr/>					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\ominus}$	+10	2.000			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^{\ominus}$	+6,4	50.000.000			

3. Napište hlavní produkt následující reakce.

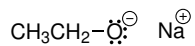
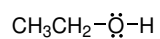


4. V následujících dvojicích derivátů vyberte ten, který bude reagovat silněji bazí a lepším nukleofilem.

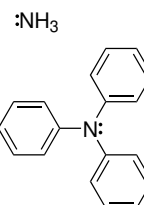
a)



b)



c)



5. Určete, zda mohou následující reakce proběhnout jako nukleofilní substituce. Pokud ano, zapište mechanismus reakce a napište produkt reakce.

