



61. ročník
2024/2025

Kategorie B

**Příručka kreslení mechanismů organických reakcí
k 61. ročníku**

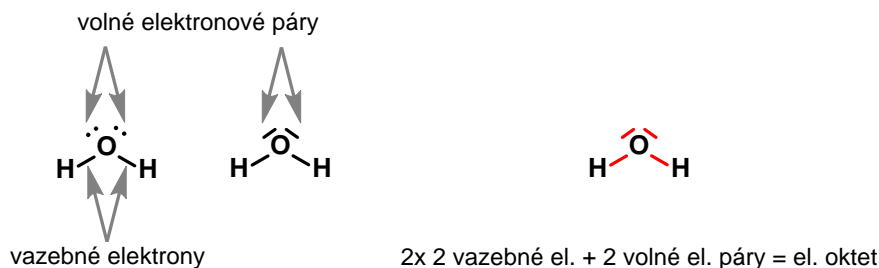
Příručka kreslení mechanismů organických reakcí

K čemu jsou mechanismy organických reakcí

V organické chemii se často můžeme podívat nad produktem dané reakce. I ta nejpodivnější reakce může být popsána několika kroky, ve kterých se postupně přesouvají vazebné a volné elektronové páry. Dokážeme tak snadno graficky znázornit proč daná reakce probíhá daným způsobem, nebo z jaké výchozí látky pochází daný atom produktu.

Základem mechanismů jsou elektronové vzorce

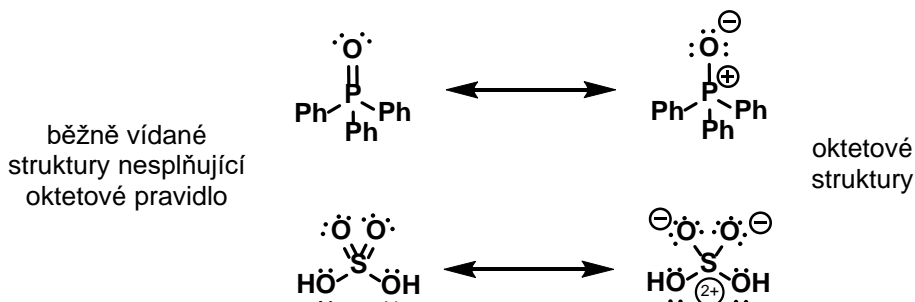
Jelikož v mechanismech znázorňujeme přesun vazebných a nevazebných elektronů, pro jejich správný zápis potřebujeme vyjít ze správně zakreslených elektronových vzorců. V elektronových vzorcích zakresluje jak elektrony vazebné – jedna jednoduchá vazba je tvořena dvěma elektrony, tak i volné elektronové páry, v případě radikálů i nespárované elektrony. Při zakreslování se potom řídíme oktetovým pravidlem – to platí hlavně pro prvky druhé periody, jako jsou uhlík, dusík, kyslík, a dále pro halogeny, které mají ve svém okolí právě osm valenčních (tj. vazebných a volných) elektronů.



Při kreslení elektronových vzorců nesmíme zapomenout uvést formální náboj, který odpovídá rozdílu počtu valenčních elektronů volného atomu a počtu valenčních elektronů přiřazených atomu v daném vzorci.

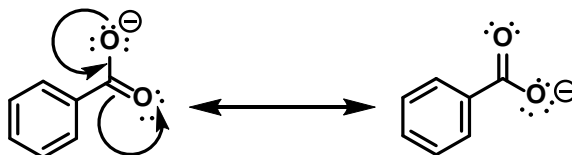
	$\text{H}-\ddot{\text{O}}^-$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}^+-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$:\ddot{\text{Br}}^-$
počet valenčních el. volného atomu (a)	6	5	7
aktuální počet valenčních el. (b)	7	4	8
formální náboj (a-b)	-1	+1	-1

Oktetové pravidlo lze uplatnit i na prvky třetí periody, příp. ještě těžší prvky, nicméně struktury mohou být v některých případech mírně krkolomné. Například u sloučenin fosforu a síry obvykle vzorce v organických učebnicích oktetové pravidlo porušují. Této zvyklosti se budeme držet i v rámci letošních úloh z organické chemie a elektronový oktet budeme dodržovat výhradně pouze u uhlíku, dusíku, kyslíku a halogenů.

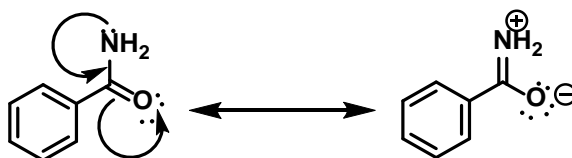


Rezonanční struktury

Občas se nám může stát, že danou molekulu nelze dokonale vystihnout jedním elektronovým vzorcem. Pokud molekula obsahuje π -elektrony (el. násobných vazeb) a elektrony volných el. párů v konjugaci, mohou existovat tzv. rezonanční struktury. Každá rezonanční struktura znázorňuje krajní případ lokalizace elektronů, přičemž chování molekuly nejlépe odpovídá průměr všech rezonančních struktur. Níže znázorněný benzoátový anion obsahuje pouze jeden záporný náboj na jednom atomu kyslíku. Můžeme ovšem nakreslit rezonanční strukturu, kdy se záporný náboj přesune na druhý atom kyslíku. Proto bychom experimentálními metodami mohli ověřit, že ve skutečnosti jsou kyslíky ekvivalentní a každý nese náboj $-1/2$. Obě vazby kyslík-uhlík jsou proto také ekvivalentní a mají řád vazby 1.5.

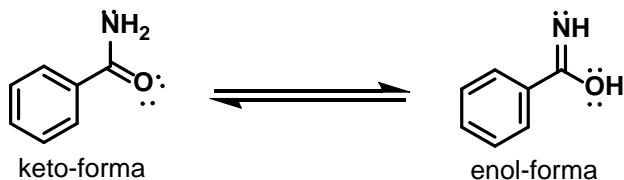


Během kreslení mechanismů organických reakcí proto budeme mít na paměti, že rezonanční struktury znázorňují pouze mezní lokalizace elektronů. Zároveň je důležité upozornit, že zdaleka ne všechny rezonanční struktury musí být symetrické jako ve výše znázorněném případě.



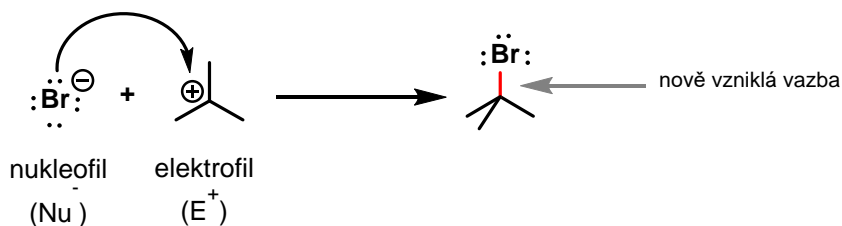
Tautomery

Je vhodné upozornit, že zatímco rezonanční struktury popisují distribuci elektronů v rámci jedné identické molekuly, tautomerie popisuje rovnováhu dvou odlišných samostatně se vyskytujících forem látky. Pro přeměnu jednoho tautomeru na druhý potřebujeme přesunout alespoň jeden proton.



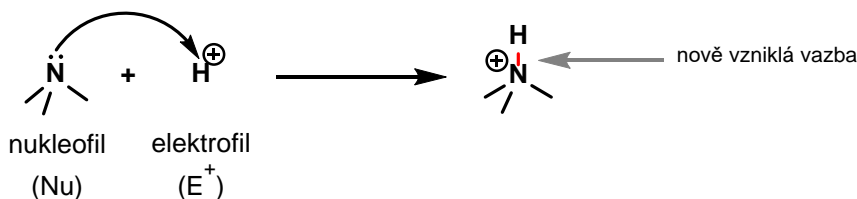
Nukleofil a elektrofil

V organické chemii můžeme reakce rozdělit do několika kategorií podle jejich mechanismů. Tyto kategorie zahrnují mj. radikálové reakce (reakce nespárovaných elektronů) a dvuelektronové reakce. Do druhé zmíněné kategorie patří elektrocyklické reakce (současný přesun elektronů v cyklickém tranzitním stavu) a reakce polární. Protože u polárních reakcí je klíčová polarita vazeb, setkáváme se zde se dvěma klíčovými pojmy – nukleofil a elektrofil. Nukleofil je záporně nabitá (značíme Nu⁻) nebo neutrální částice (značíme Nu) mající volný elektronový pár, který je schopna poskytnout pro vznik nové vazby. Naproti tomu elektrofil je neutrální (značíme E) či kladně nabitá částice (značíme E⁺), která může přijmout elektronový pár od nukleofilu za vzniku nové vazby.



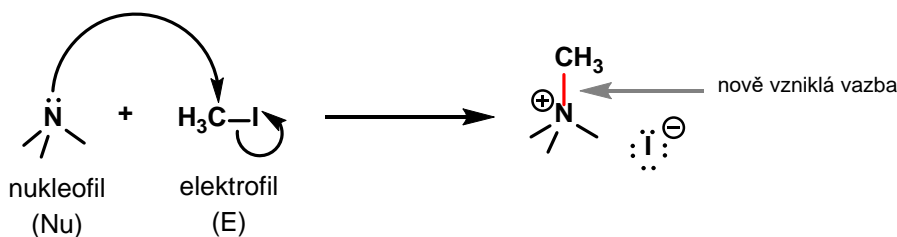
Tímto se konečně dostáváme ke kreslení mechanismů organických reakcí. Na obrázku výše vidíme, jak nukleofil svým volným elektronovým párem tzv. atakuje elektrofil. Elektrofil tento elektronový pár přijímá a vzniká nová vazba. Mechanismus takové reakce znázorňujeme zahnutou šipkou, která značí odkud kam se elektrony přesouvají. Jak je patrné z obrázku, šipka značí jak se volný elektronový pár posune směrem k elektrofilu, čímž elektrofil získává jeden valenční elektron a nukleofil o něj přichází.

Obdobně bychom mohli zakreslit protonaci trimethylaminu za vzniku trimethylamonia, konjugované kyseliny trimethylaminu:

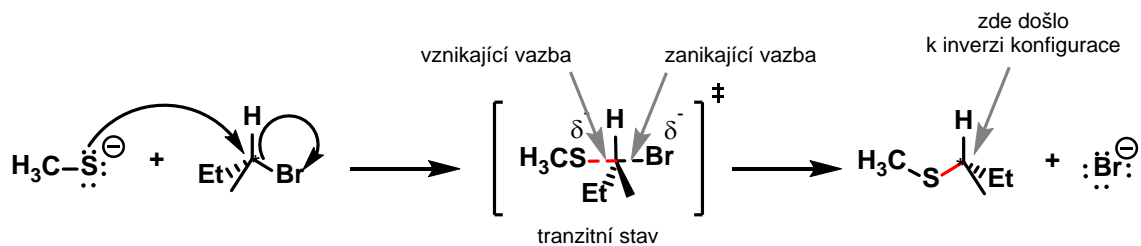


Substituce nukleofilní bimolekulární (S_N2)

V letošních kolech chemické olympiády se setkáme se dvěma konkrétními reakčními mechanismy substituce. Jedním z nich je substituce nukleofilní bimolekulární (S_N2), což je reakce, při které v jednom kroku (tj. současně) nukleofil nahrazuje tzv. odstupující skupinu, která z molekuly odpadá. Příkladem může být například alkylace trimethylaminu jodmethanem. V tomto případě je nukleofilem trimethylamin, který volným elektronovým párem dusíku atakuje methyl v molekule jodmethanu a vyvolá současně odstoupení jodidu jako odstupující skupiny. Nukleofilem v reakcích typu S_N2 může být libovolný atom s volným elektronovým párem (ať neutrální či záporně nabitý), typicky síra, dusík nebo kyslík. Nejčastější odstupující skupinou jsou bromid a jodid. Platí, že čím silnější je konjugovaná kyselina odstupující skupiny, tím tato skupina ochotněji odstupuje (a tudíž i lépe reaguje ve smyslu S_N2). Proto jsou dobrou odstupující skupinou i anionty sulfonových kyselin, například *p*-toluensulfonátový anion (TsO^-). Organické fluoralkany jsou v těchto reakcích prakticky nereaktivní, protože je vazba C-F příliš silná. Chloralkany reagují pomalu a tak jsou vhodné zejména pro průmysl, pro který jsou těžší halogenidy příliš drahé.

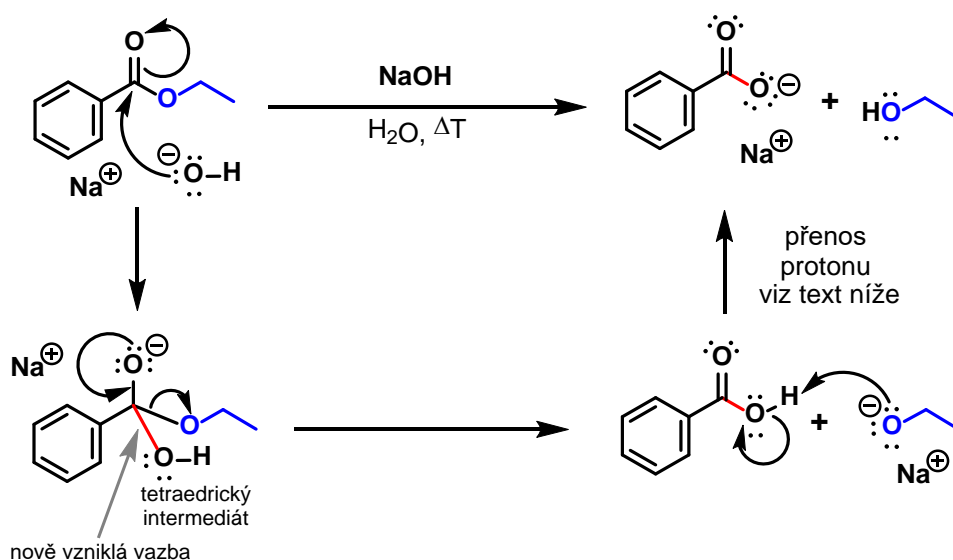


Důležitým rysem S_N2 je definovaný stereochemický průběh (který nebude v letošním ročníku ChO B vyžadován). Bylo zjištěno, že při S_N2 nukleofil atakuje elektrofil přesně z opačné strany vůči odstupující skupině. Proto dochází k tzv. Waldenově zvratu, tedy k inverzi konfigurace (ke vzniku opačného stereoizomeru) v případě chirálních elektrofilů.

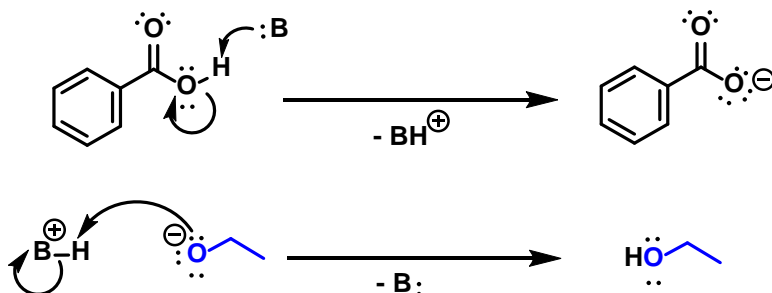


Substituce nukleofilní acylová (S_NAc)

Druhým mechanismem, kterému se v letošním ročníku budeme věnovat je substituce nukleofilní acylová (S_NAc). Na rozdíl od S_N2 , která probíhá typicky na sp^3 hybridizovaném uhlíku, S_NAc probíhá na sp^2 hybridizovaném karbonylovém uhlíku acylové skupiny (např. v esterech, anhydridech a jiných derivátech karboxylových kyselin). Druhým rozdílem je, že probíhá ve dvou krocích. Nukleofil nejprve atakuje karbonylový uhlík. Tím vzniká tetraedrický intermediát, který v druhém kroku odštěpuje odstupující skupinu za obnovení sp^2 hybridizace. Tímto mechanismem probíhá například bazická hydrolýza esterů, která je ilustrována níže reakcí ethyl-benzoátu s hydroxidem sodným. V tomto případě je nukleofilem hydroxidový anion, který atakuje karbonylový uhlík esteru za vzniku tetraedrického intermediátu. Ten se opět rozpadá uvolněním ethoxidu jako odstupující skupiny a vniká kyselina benzoová. Poté, co proběhnou oba kroky acylové substituce dochází k acidobazické reakci mezi ethoxidem (silnou bází) a kyselinou benzoovou (slabou kyselinou). Finálními produkty hydrolýzy jsou proto ethanol a benzoát sodný.



Pro přenos protonu v posledním kroku lze pochopitelně snadno nakreslit mechanismus, kde by ethoxidový anion utrhnul proton kyseliny benzoové (tak jako na schématu výše). Tento mechanismus je nicméně iluzorní. Jelikož hydrolyza probíhá ve vodném prostředí, vzniklý ethoxid se okamžitě hydrolyzuje na ethanol za vzniku hydroxidového aniontu. Kyselina benzoová je zase rychle deprotonována v prostředí vodného hydroxidu. Tato situace obecně nastává v polárních protických (tj. obsahujících kyselý odštěpitelný proton) rozpouštědlech, kde přenos protonu probíhá právě s pomocí rozpouštědla. V takových případech se můžeme v literatuře setkat se zápisem používajícím obecnou bázi B. Její konjugovaná kyselina BH⁺ pak naopak slouží jak zdroj protonu a regeneruje tuto bázi.



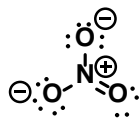
Typické nukleofily při S_NAc můžou být opět hlavně dusíkaté (aminy -> vznikají amidy) a kyslíkaté (alkoholy -> vznikají estery, voda/hydroxid -> hydrolyza). Na rozdíl od S_N2 při S_NAc není velký rozdíl v tom, jaký halogenid odstupuje. Nejlepší obvyklá odstupující skupina je chlorid (či jiný halogenid), trochu hůře odstupují acyly (tzn. v případě anhydridů), poté alkoholy (tzn. v případě esterů) a nejméně reaktivní jsou amidy.

Příklady k procvičování

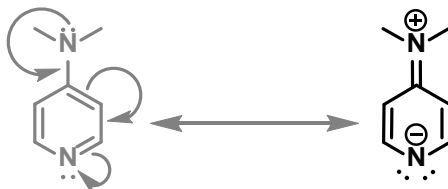
1. Nakreslete strukturní elektronový vzorec dusičnanového anionu.
2. Nakreslete rezonanční strukturu 4-(dimethylamino)pyridinu, která ukazuje, proč je nukleofilnější než pyridin.
3. Nakreslete mechanismus reakce ethanthiolátu sodného s bromethanem.
4. Nakreslete mechanismus reakce octanu sodného s bromethanem.
5. Nakreslete mechanismus reakce ethyl-benzoátu s amoniakem.
6. Nakreslete mechanismus reakce anilinu s acethydridem.

Řešení příkladů

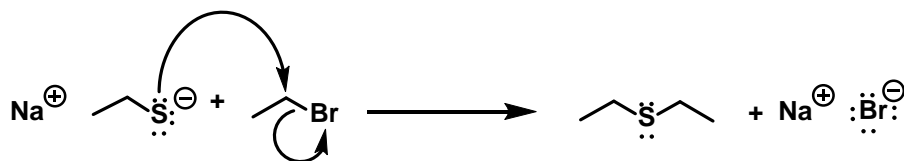
1. Nakreslete strukturální elektronový vzorec dusičnanového anionu.



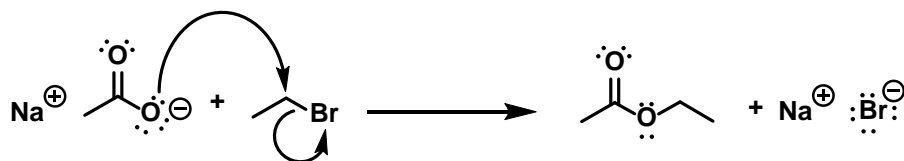
2. Nakreslete rezonanční strukturu 4-(dimethylamino)pyridinu, která ukazuje, proč je nukleofilnější než pyridin.



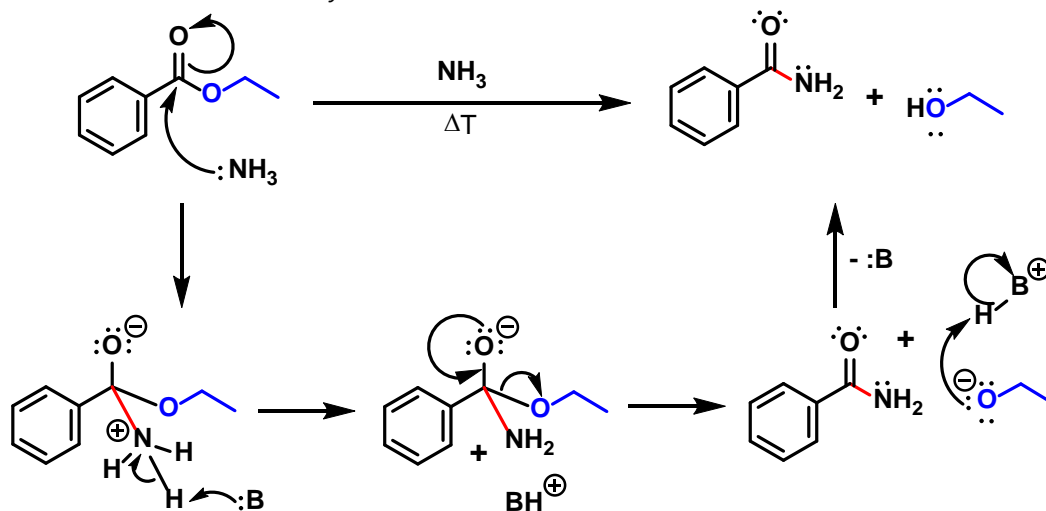
3. Nakreslete mechanismus reakce ethanthiolátu sodného s bromethanem.



4. Nakreslete mechanismus reakce octanu sodného s bromethanem.

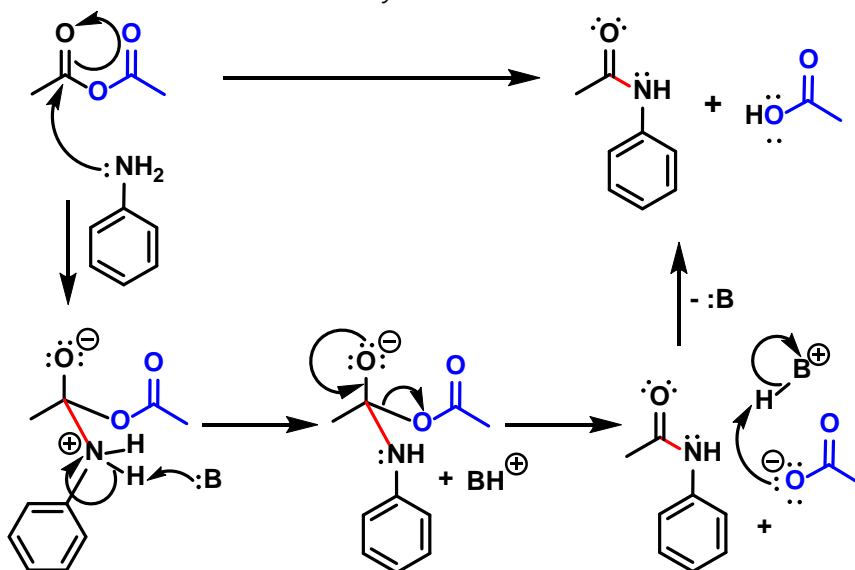


5. Nakreslete mechanismus reakce ethyl-benzoátu s amoniakem.



V druhém kroku mechanismu může být proton také odtržen amoniakem za vzniku amonného kationtu. Ten poté reaguje s ethoxidem za vzniku ethanolu a molekuly amoniaku, která se může dále účastnit reakce.

6. Nakreslete mechanismus reakce anilinu s acetanhydridem.



V druhém kroku mechanismu může být proton také odtržen anilinem za vzniku příslušného kationu. Ten je v acidobazické rovnováze s acetátem odpadajícím v dalším kroku.