

Komentář k části *Vybrané otázky z obecné organické chemie a biochemie* Chemie III (B).

Obsah druhé části Chemie III je věnován některým pojmům organické chemie s cílem poukázat na obecný charakter chemických dějů.

Jelikož zdroje organických sloučenin se liší od zdrojů základních látek anorganických, je jedna kapitola věnována přírodním pravěkým čili fosilním zdrojům a jejich zpracování.

Kapitola o optické aktivitě látek je uvedena jednak z hlediska významu této fyzikální vlastnosti a jednak pro její využití v praxi.

Jednotlivá témata uvedená v kapitole Biochemie byla vybrána záměrně s ohledem na obsah a rozsah učiva, v němž je důležitým aspektem struktura látek a z ní vyplývající vlastnosti.

CHEMIE III (B).

Vybrané otázky z obecné organické chemie a biochemie

Obecná organická chemie

- | | |
|--|-------------|
| 1. Organické sloučeniny, organické reakce. | Str. 2 – 11 |
| 2. Charakteristika chemické vazby, indukční a mesomerní efekt. | 12 – 17 |
| 3. Redoxní reakce v organické chemii. | 18 – 26 |
| 4. Redukční činidla v organické chemii. | 27 – 32 |
| 5. Fosilní zdroje, paliva. | 34 – 38 |
| 6. Optická aktivita látek. | 39 – 41 |

Biochemie

- | | |
|-------------------------------|---------|
| 7. Heterocyklické sloučeniny. | 43 - 50 |
| 8. Sacharidy. | 51 – 75 |
| 9. Nukleové kyseliny. | 77– 80 |
| 10. Metabolismus látek. | 81– 93 |

Organické sloučeniny, organické reakce (základní pojmy)

Obecné poznatky o organických sloučeninách.

1. Pojem organické chemie a organické sloučeniny

Původně pod pojmem *organická chemie* byla rozuměna ta část chemie, která se zabývala zkoumáním sloučenin, které jsou součástí *živých organismů* (rostlinných i živočišných), tedy organických sloučenin. Později bylo postupně prokázáno, že **mezi sloučeninami, které tvoří živou i neživou přírodu**, tedy mezi látkami organickými a anorganickými (dříve také ústrojnými a neústrojnými) **neexistují žádné zásadní ani podstatné rozdíly**.

Důvody, které vedou k výše uvedenému závěru jsou následující:

- organické i anorganické sloučeniny jsou tvořeny stejnými prvky i když v rozdílném procentovém zastoupení,
- prvky v organických i anorganických sloučeninách jsou mezi sebou vázány stejnými vazbami,
- průběh reakcí organických i anorganických látek se řídí stejnými zákony,
- nebyla prokázána existence tzv. *vis vitalis* čili *životní síly*, o které se původně uvažovalo v souvislosti s některými vlastnostmi organických sloučenin,
- organické sloučeniny lze získávat nejen z přírodních zdrojů (fosilních i recentních), ale dají se připravovat také uměle, synteticky (léčiva, plastické hmoty, barviva, pesticidy apod.)

Pod pojmem *organická sloučenina* dnes rozumíme sloučeninu uhlíku s jinými prvky (zejména vodík, kyslík, dusík, fosfor, síra, halogeny a jiné). V organických sloučeninách se mohou vyskytovat, byť ve stopovém množství, všechny stálé prvky periodické soustavy prvků. Mezi organické sloučeniny nepatří některé jednoduché sloučeniny uhlíku jako oxid uhelnatý, uhlíčitý, kyselina uhlíčitá a její soli. Hranici mezi anorganickými a organickými sloučeninami nelze ostře vymezit, přechod mezi nimi je plynulý.

Základním stavebním kamenem organických sloučenin je atom uhlíku, který má, na rozdíl od jiných prvků, některé specifické vlastnosti. Ty umožňují tvorbu a vznik obrovského množství sloučenin uhlíku – organických sloučenin. Základní charakteristiky uhlíku jsou:

1. uhlík je v organických sloučeninách vždy čtyřvazný,
2. všechny uhlíkové atomy jsou vzájemně rovnocenné,
3. uhlíkové atomy se mohou vzájemně (mezi sebou) vázat jednoduchými, dvojnými i trojnými vazbami.

ad 1) uhlík má čtyři valenční elektrony v orbitalu $2s$ a $2p$ (uspořádání $2s^2 2p^2$), které mohou hybridizovat a dále tvořit vazby,

ad 2) všechny atomy uhlíku se chovají vůči sobě stejně, rozdílný a odlišný charakter se může mezi dvěma uhlíkovými atomy projevit v důsledku působení jiného vázaného prvku nebo skupiny atomů na uvažované uhlíkové atomy (indukční a mesomerní efekty),

ad 3) tato vlastnost je u uhlíku ojedinělá. Násobnost vazeb určuje přímo prostorovou orientaci vazeb, vycházejících z daného uhlíkového atomu. To má za následek, že organické sloučeniny jsou tvořeny kratším nebo delším přímým, rozvětveným nebo uzavřeným uhlíkatým řetězcem. Jejich počet je velmi značný (větší než sloučenin anorganických) a postupně narůstá.

Závěrem lze tedy konstatovat, že

- dělení chemie na chemii anorganickou a organickou má spíše historický význam, uplatňuje se v rámci praktického vyučování chemii. Svou podstatou však toto dělení nemá opodstatnění.
- organickou chemii rozumíme tu část chemie, která pojednává o všech složitějších sloučeninách uhlíku, bez ohledu na to, zda se vyskytují v živých organismech či nikoliv,

– atomy uhlíku vázané mezi sebou v organické sloučenině tvoří (určují) zároveň *základní strukturu* této sloučeniny.

2. Zdroje organických sloučenin

Mnohé organické sloučeniny jsou obsaženy přímo v přírodě a získáváme je izolací (a případným pročištěním) z tohoto přírodního materiálu. Jiné organické sloučeniny připravujeme synteticky z rozličných surovin organického či anorganického charakteru, avšak přírodního původu.

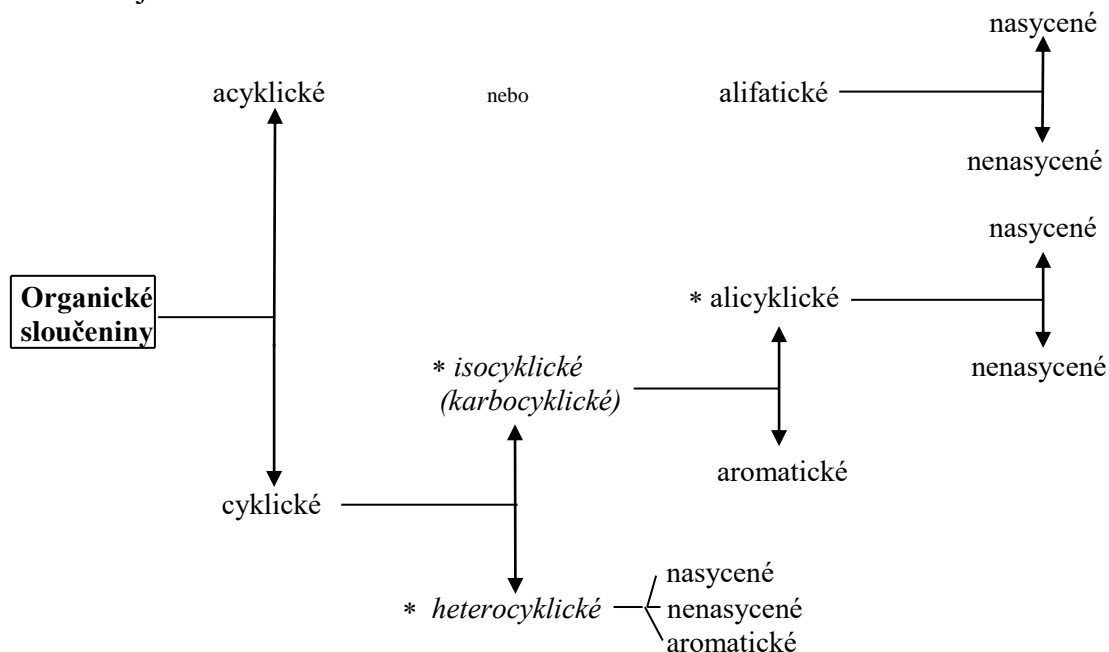
Přírodní suroviny se podle stáří dělí na:

fosilní čili pravěké – vznikaly dlouhodobě v pravěku za vysokých tlaků a vysokých teplot, často bez přístupu vzduchu. Patří zde především všechny druhy uhlí, dále ropa, zemní plyn, živice. Jejich zpracováním vzniká velký počet jednodušších základních organických sloučenin používaných přímo, ale hlavně pak jako výchozí suroviny k dalším syntézám.

recentní čili soudobé (současné) – vznikají v současnosti a jsou obnovitelné. Jsou to rostlinná i živočišná těla, z nichž se získávají další produkty. Je to dřevo, produkty hospodářských plodin a zvířat a sloučeniny, získané izolačními metodami z rostlinných a živočišných těl.

Při umělé přípravě organických sloučenin se nejčastěji vychází z jednodušších organických látek získaných z fosilních nebo recentních zdrojů (např. výroba barviv, léčiv, výbušnin, plastů). V dnešní době lze řadu organických sloučenin připravit z *acetylenu* (připravuje se snadno rozkladem karbidu vápenatého vodou), z něhož dalšími rozličnými reakcemi lze získat např. ethen, ethanol, acetaldehyd, kyselinu octovou, aceton, benzen a řadu dalších sloučenin. Toto průmyslové odvětví se označuje názvem *acetylenová chemie*.

Organické sloučeniny můžeme rozdělit podle různých kritérií. Jedním z nejčastěji používaných je struktura těchto sloučenin. Přehledné rozdělení organických sloučenin znázorňuje níže uvedené schéma:



Poznámka: * označené typy sloučenin mají uzavřený řetězec,

alicyklické – řetězec je tvořen pouze uhlíkovými atomy, *není aromatický*,

isocyklické slouč. – řetězec je tvořen pouze uhlíkovými atomy, (předpona *iso* znamená *stejný*)

heterocyklické – v řetězci je jeden nebo více atomů uhlíku nahrazeno atomem jiného prvku, tzv. heteroatomem (předpona *hetero* znamená *cizí*). Jsou to atomy kyslíku, síry nebo dusíku.

3. Vlastnosti organických sloučenin.

Vlastnosti organických sloučenin jsou odrazem povahy chemických vazeb, složení a struktury těchto látek. Liší se proto často a to výrazně od vlastností látek anorganických.

- organické sloučeniny jsou za normálních tepelných i tlakových podmínek zpravidla *kapaliny* (např. alkoholy, benzen a jeho homology, nižší karboxylové kyseliny) nebo *pevné látky* (např. vyšší alifatické a aromatické uhlovodíky, fenoly, cukry). Ojedinele mají skupenství *plynné* (např. nižší alifatické uhlovodíky). Tyto vlastnosti jsou důsledkem vyšších molekulových hmotností organických látek nebo schopností jednodušších molekul spojovat se do větších celků (asociace molekul a tvorba makromolekul).
- mezi organickými sloučeninami převládají sloučeniny s *nepolarizovanými nebo málo polarizovanými* kovalentními vazbami. Proto organické sloučeniny *jsou za zvýšených teplot méně stálé* než sloučeniny anorganické. Za nepřístupu vzduchu se už při poměrně nízkých teplotách rozkládají, na vzduchu zpravidla hoří. Jejich bod tání většinou nepřekračuje 400°C. Anorganické látky (mají často silně polarizované až iontové vazby) za stejných podmínek nehoří, mají mnohem vyšší teploty tání.
- charakter vazeb a z toho plynoucí malá polarita molekul organických sloučenin a tím i omezená schopnost tvorby iontů způsobují také, že organické sloučeniny většinou *jsou málo rozpustné nebo nerozpustné ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech*. Rozpouštějí se proto dobře v nepolárních rozpouštědlech jako ether, aceton, chloroform, benzen a dalších.
- rychlost organických reakcí je zpravidla menší než rychlost anorganických reakcí*. Důvodem je skutečnost, že zatím co anorganické reakce probíhají téměř výlučně *iontovým* mechanismem, průběh organických reakcí je zpravidla *radikálový*, méně často *iontový – elektrofilní* nebo *nukleofilní*. Ionty anorganických sloučenin se tvoří už *před vlastní reakcí* např. termickou nebo elektrolytickou disociací (tedy tavením nebo při rozpouštění ve vodě). Avšak *radikály* nebo *ionty*, vznikající štěpením kovalentních vazeb v organických sloučeninách, se *tvoří přímo v reakci* účinkem zvýšené teploty (homolytické, radikálové štěpení vazby) nebo za přítomnosti některých sloučenin (činidel), které způsobují heterolytické, iontové štěpení vazby.

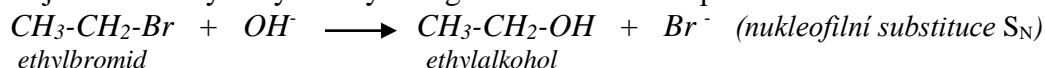
Poznámka: Stejně jako se nedají vymezit ostré hranice mezi anorganickými a organickými sloučeninami, nelze ostře vymezit ani rozdíl jejich vlastnostmi. Přechod mezi nimi je plynulý a výše uvedené charakteristické znaky se vztahují na většinu organických, příp. anorganických látek.

4. Typy reakcí organických sloučenin

Většinu organických reakcí můžeme zařadit k jednomu ze čtyř základních typů:

1. **Substituce** (nahrazování) – jeden nebo více atomů ve sloučenině je nahrazeno atomem jiného prvku nebo skupinou atomů, např. atom vodíku v methanu atomem chloru, brom v bromethanu skupinou –OH, –OH skupina v alkoholu skupinou –NH₂ apod. Mezi známé substituční reakce patří hlavně halogenace (vodík se substituuje halogenem), nitrace (náhrada vodíku skupinou – NO₂), sulfonace (náhrada vodíku sulfoskupinou – SO₃H) nebo sulfochlorace (náhrada vodíku skupinou – SO₂Cl v alifatických uhlovodících) nebo chlorsulfonace (náhrada vodíku skupinou – SO₂Cl v aromatických uhlovodících), Friedel-Craftsova alkylace a acylace (vodík arenu se nahradí alkylem R- nebo acylem RCO-).

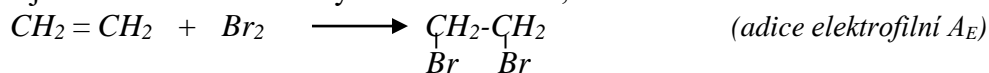
Jako příklad je uvedena hydrolýza alkylhalogenidu v zásaditém prostředí za vzniku alkoholu



2. **Adice** (navázání, připoutání) – je charakteristická hlavně pro sloučeniny obsahující násobnou vazbu (může probíhat také u alicyklických látek). Při této reakci se snižuje násobnost vazby – trojná vazba se mění na dvojnou a dvojná se mění na jednoduchou (např. při adici u nasycených alicyklických uhlovodíků dochází často k otevření cyklu). Mezi nejčastější adice patří adice vodíku (hydrogenace - probíhá radikálovým mechanismem A_R za

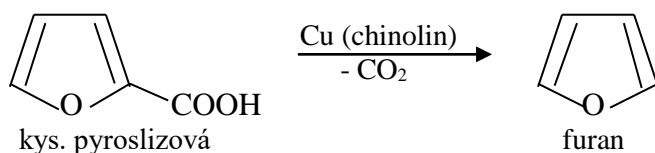
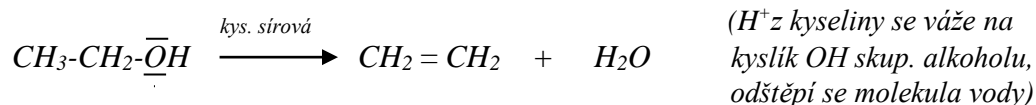
přítomností katalyzátoru, např. Ni). Adice halogenu (halogenace, hlavně chloru a bromu), vody (hydratace) nebo adice halogenvodíku probíhají elektrofilním mechanismem A_E. Jsou-li přítomny katalyzátory, např. peroxidy, má adice radikálový průběh.

Jako příklad je uvedena bromace ethylenu za vzniku 1,2-dibromethanu



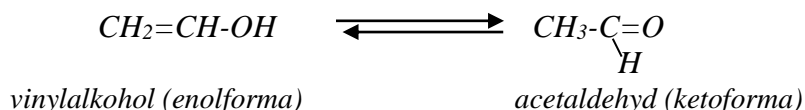
3. **Eliminace** (odštěpení, uvolnění) – je opakem adice. Z nasycených sloučenin vznikají sloučeniny nenasyčené. Známé jsou: dehydrogenace (odštěpení molekuly vodíku), dehydratace (eliminace molekuly vody), dekarboxylace (odštěpení molekuly CO₂), deaminace (eliminace amoniaku NH₃). Reakce, při níž dojde nejdříve k adici za vzniku nestálého meziprojektu a k následné eliminaci, se označuje jako kondenzace (např. vznik glykosidové vazby, aldolová kondenzace, reakce Grignardova činidla apod.).

Jako příklad eliminace lze uvést dehydrataci ethanolu na ethen nebo dekarboxylaci kyseliny pyrosolisové při laboratorní přípravě furanu:



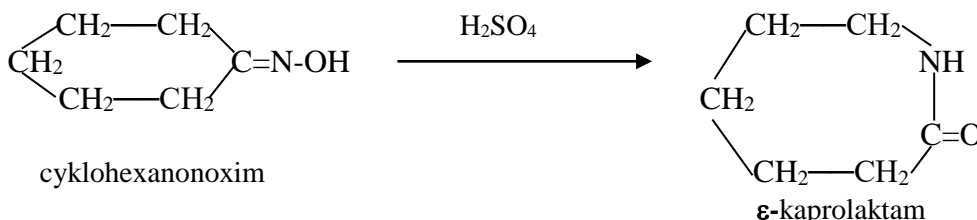
4. **Přesmyky** (přesuny) – jsou reakce, kdy se atomy nebo skupiny atomů přesunují na jiné místo v téže molekule (intramolekulární přesmyk). Dochází ke změně struktury výchozí látky. Vzniklý izomer je obvykle stářejší. Příčinou změny struktury může být např. změna teploty, změna pH prostředí apod.

Příkladem jednoduchého přesmyku je přeměna vinylalkoholu na acetaldehyd v důsledku stabilnější ketoformy. Tato změna se označuje názvem *tautomerie*.

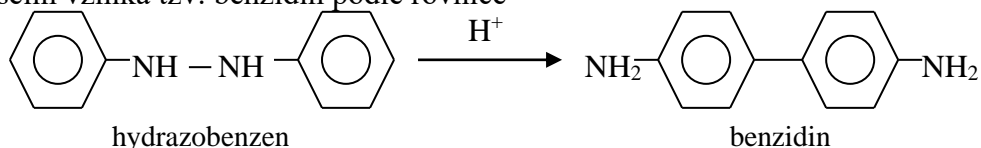


U alifatických sloučenin je rovnováha posunuta ve prospěch stářejší ketoformy, u aromatických je tomu často opačně (viz stabilita fenolů, možnost výskytu obou forem derivátů purinu a pyrimidinu nukleotidách).

Mezi významné přesmyky patří tzv. Beckmannův přesmyk, jehož nejznámějším příkladem je příprava ε-kaprolaktamu z oximu cyklohexanonu (součást výroby polyamidu silonu)



Jiný příklad známého přesmyku je tzv. benzidinový přesmyk, kdy z hydrazobenzenu účinkem minerálních kyselin vzniká tzv. benzidin podle rovnice



Výše uvedené dělení reakcí se používá hlavně pro reakce organických sloučenin. Označení typů reakcí, používaných pro typy anorganických reakcí, jako acidobázické nebo redoxní reakce, se uplatňují jako pojmy pro dokreslení a přesnější popis organických reakcí.

5. Vazby, štěpení vazeb a reakční mechanismy.

a) Krátká charakteristika vazby v organických sloučeninách.

Chemickou vazbou rozumíme soudržné síly, které působí mezi dvěma atomy v molekule.

Z ohledem na prvkové zastoupení organických sloučenin – jedná se především o prvky nekovové – mají chemické vazby kovalentní povahu. Z hodnot elektronegativit těchto prvků dále vyplývá, že se jedná především o *vazby kovalentní nepolarizované a více či méně polarizované*. V organických sloučeninách se výjimečně setkáváme i s vazbou iontovou, je-li ve sloučenině vázán elektropozitivní kovový prvek, např. v solích karboxylových kyselin.

Z hlediska násobnosti vazby se v organických sloučeninách setkáváme s vazbami *jednoduchými, dvojnými i trojnými*. Tyto vazby se nejčastěji vyskytují mezi atomy uhlíku (C–C, C=C, C≡C), uhlíku a vodíku (C–H), uhlíku a dusíku (C≡N, C=N, C–N), uhlíku a kyslíku (C–O, C=O), uhlíku a halogenu (C–X), dále mezi atomy dusíku (N–N, N=N), dusíku a vodíku (N–H), dusíku a kyslíku (N–O, N=O), kyslíku a vodíku (O–H) apod.

Jednoduchá vazba je tvořena společnou dvojicí elektronů, σ elektronovým párem, σ -vazba (zvýšená elektronová hustota leží na spojnici jader vázaných atomů). Je volně otáčivá kolem osy, možnost tvorby tzv. *konformačních struktur*.

Dvojná vazba je tvořena dvěma společnými dvojicemi elektronů - σ elektronovým párem, vazbou σ a π elektronovým párem, π -vazba (zvýšená elektronová hustota leží mimo spojnici – nad a pod ní – jader vázaných atomů v rovině, která touto spojnicí prochází). Dvojná vazba neumožňuje volnou otáčivost kolem osy, umožňuje pouze vznik tzv. cis-trans izomerů (jinak geometrická izomerie)

Trojná vazba je tvořena třemi společnými elektronovými dvojicemi - σ elektronovým párem a dvěma π elektronovými páry, tj. jednou vazbou σ a dvěma vazbami π .

Z polohy a umístění π -elektronové hustoty (π -vazby) je zřejmé, že vazba π je slabší než vazba σ .

Pro vzájemné poměry mezi násobností, energií a délkou vazeb platí, že *s rostoucí násobností vazby roste energie vazby a klesá vazebná délka a obráceně*. Příkladně jsou uvedeny hodnoty pro vazby mezi atomy uhlíku:

- u jednoduché vazby C–C je délka vazby **0,154 nm** a energie vazby **347 kJ/mol**
- u dvojných vazby C=C je délka vazby **0,134 nm** a energie vazby **611 kJ/mol**
- u trojných vazby C≡C je délka vazby **0,120 nm** a energie vazby **820 kJ/mol**

b) Štěpení vazeb

Průběh každé chemické reakce lze charakterizovat z hlediska chemických vazeb jako děj, při kterém staré vazby zanikají a nové vazby vznikají. Aby mohly vzniknout nové vazby, musí staré, původní vazby zaniknout, rozštěpit se. Jelikož štěpení vazeb vyžaduje dodání energie (disociační energie) jedná se o endoergní proces. Dodání energie lze uskutečnit různými způsoby – zahřátím, ozářením sloučeniny, přítomností nestálých sloučenin, které snadno tvoří *radikály* (částice s jedním nebo více volnými nepárovými elektrony, např. $\cdot\text{Br}$, $\cdot\text{NO}_2$, $\text{H}\cdot$ a j.). Jinou možností štěpení vazby je reakce dané sloučeniny s částicemi (anionty nebo molekulami polární neutrální látky), které mají jeden nebo více nevazebných elektronových párů (voda, amoniak apod. (např. při hydrolýze) nebo s částicemi (kationty nebo molekulami polární neutrální látky), které mají na středovém atomu elektronový deficit. Částice s volnými elektronovými páry se označují jako *částice nukleofilní* (vyhledávající jádro = kladný náboj), krátce *nukleofil*. Látka samotná se označuje jako *nukleofilní činidlo*. Částice

s nedostatkem elektronů se označuje jako *částice elektrofilní* (vyhledávající elektrony = záporný náboj), krátce *elektrofil*. Látka samotná se označuje jako *nukleofilní činidlo*.

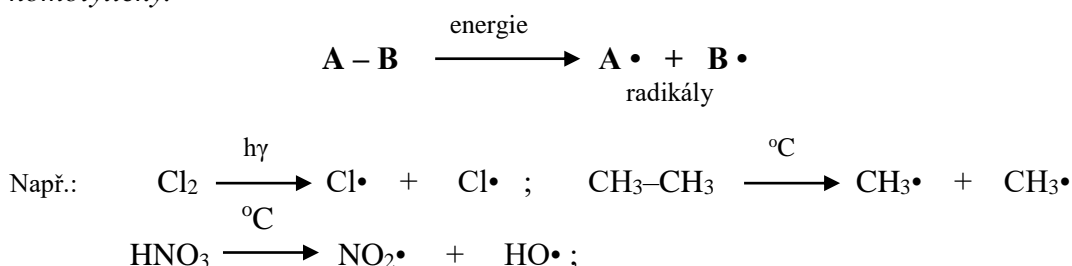
Příklady:

nukleofilní částice a činidla: $|\underline{\text{Br}}^-|$, $|\underline{\text{OH}}^-|$, $|\underline{\text{C}}\equiv\text{N}|$, $|\underline{\text{O}}-\text{R}|$, $\text{H}-\underline{\text{O}}-\text{H}$, $\underline{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{R}-\underline{\text{N}}\text{H}_2$

elektrofilní částice a činidla: $|\underline{\text{Cl}}^+|$, $|\underline{\text{I}}^+|$, H_3O^+ , NO_2^+ , AlCl_3 , BF_3

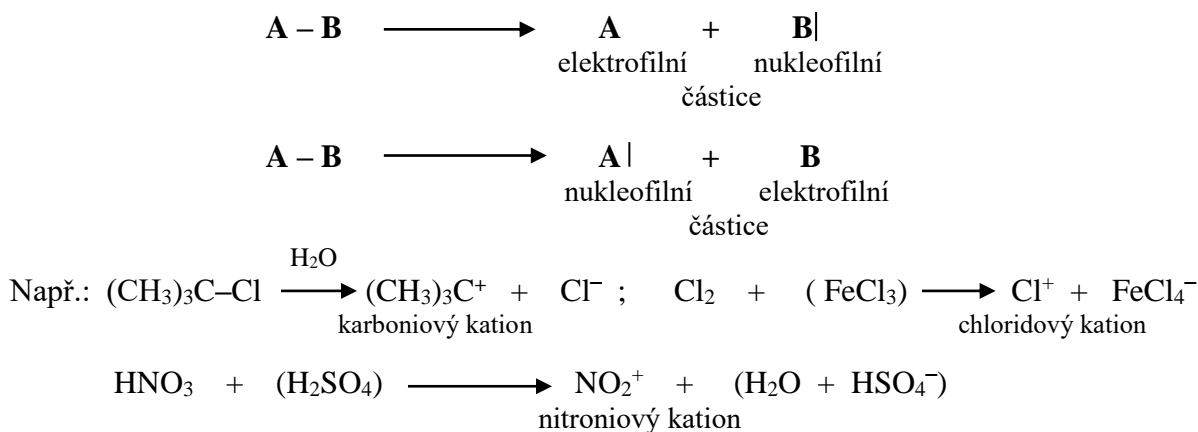
Způsob štěpení vazby může být dvojitý:

1) *homolytický* čili *radikálový*, krátce *homolýza* – vyžaduje značné množství energie a probíhá účinkem vysokých teplot nebo ozářením paprsky krátké vlnové délky. Radikálové štěpení vazby může vyvolat také přítomnost volných radikálů, které vznikají snadno z některých málo stabilních sloučenin (např. dibenzoylperoxid, hexafenylethan, azomethan, tetraethylolovo apod.). Homolytický se štěpí především vazby nepolarizované nebo málo polarizované. Čím menší je rozdíl elektronegativit vázaných atomů, tím snáze se vazba štěpí homolyticky.



2) *hetrolytický* čili *iontový**, krátce *heterolýza* – probíhá zvláště v polárních rozpouštědlech a při nepříliš vysokých teplotách. Velmi dobře probíhá heterolýza také účinkem nukleofilních nebo elektrofilních činidel.

*Vzniklé částice jsou velmi často ionty, odtud označení *štěpení iontové*



Reakční mechanismy

Pro charakteristiku a popis chemických reakcí zavádíme v organické chemii některé nové pojmy:

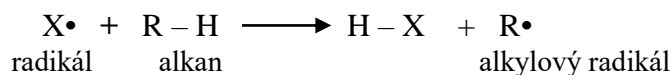
- *činidlo* – je jednodušší z vzájemně reagujících částic, je zpravidla reaktivnější,
- *substrát* – je sloučenina, s níž reakci provádíme, má zpravidla složitější strukturu a větší molekulovou hmotnost,
- *meziprodukt* – je sloučenina, která vzniká při reakci jako přechodná látka, je často nestálá, může se zpět rozložit na výchozí látky nebo samovolně či změnou podmínek (změna pH, teploty ap.) přeměnit na novou látku – produkt,
- *reaktanty* – výchozí látky, které mezi sebou reagují, patří mezi ně činidlo i substrát, v chemické rovnici se zapisují na levé straně,

- *produkt* – sloučenina, vzniklá reakcí mezi reaktanty (výchozích látek), která má jiné složení, strukturu a vlastnosti než reaktanty, v chemické rovnici se zapisují na pravé straně.
- *reakční mechanismus* – vztahuje se k chemické reakci. Je to přesnější popis jednotlivých kroků (dílčích reakcí), postupů a změn (přesunů vazeb, atomů, atomových skupin apod.), které probíhají v průběhu přeměny reaktantů na produkty.

O způsobu průběhu organické chemické reakce čili o typu mechanismu rozhoduje způsob štěpení chemické vazby. Rozlišujeme dva základní typy reakčních mechanismů:

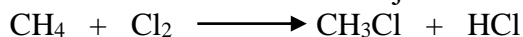
- 1) *mechanismus radikálový* a
- 2) *mechanismus iontový*, který podle povahy činidla může být dvojitý
 - *elektrofilní*
 - *nukleofilní*

Mechanismus radikálový - činidlo se štěpí na radikály, které následně při reakci se substrátem štěpí jeho vazbu rovněž radikálově. Obecně lze tento mechanismus schematicky znázornit rovnicí



Jako příklad lze uvést chloraci methanu.

Sumární průběh této substituční reakce znázorňuje rovnice



Mechanismus této reakce znázorňují následující tři fáze a rovnice:

1. fáze zv. *iniciace* – radikálové štěpení molekuly chloru (činidla) na dva samostatné radikály. Reakce probíhá dodáním energie ozářením

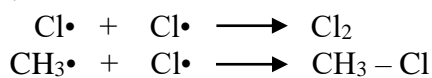


2. fáze zv. *propagace* – reakce chlorového radikálu s molekulou methanu, štěpí se radikálově jedna z vazeb C–H za vzniku HCl a radikálu CH₃•. tento radikál radikálově opět štěpí molekulu chloru za vzniku methylchloridu a chlorového radikálu. Reakce pokračují dále až do vyčerpání reaktantů a zániku radikálů



•
•

3. fáze, zv. *terminace* – reagují radikály mezi sebou za vzniku neutrálních molekul.



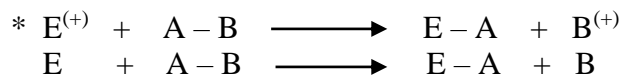
Při reakci nevzniká pouze hlavní produkt (CH₃Cl), ale často i řada vedlejších produktů. Stupeň substituce a procento výtěžku je možno ovlivnit reakčními podmínkami (teplota, konc. reaktantů, tlak atd.)

Radikálovým mechanismem nejčastěji probíhají:

- substituční reakce u nasycených uhlovodíků – halogenace, nitrace, sulfonace, chlorsulfonace
- substituční reakce na postranním řetězci u aromatických uhlovodíků,
- radikálová adice na dvojnou vazbu (hydrogenace alkenů a jejich oxidace, adice halogenů a halogenvodíků za přítomnosti peroxidů),
- některé polymerační reakce katalyzované organickými peroxidy.

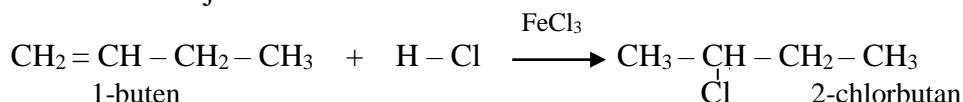
Mechanismus iontový – štěpí-li se činidlo a následně i substrát na ionty, pak produkt vzniká reakcí mezi ionty. Reakce probíhá iontovým mechanismem.

Mechanismus elektrofilní – činidlem je kation nebo neutrální látka s elektronovým deficitem (elektrofil), který reaguje se substrátem v místě s vyšší elektronovou hustotou (volným elektronovým párem nebo záporným nábojem). Obecně lze tento mechanismus schematicky znázornit rovnicí

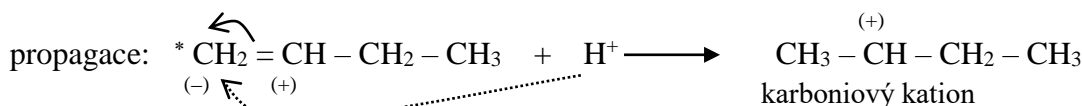


* E⁽⁺⁾ a E jsou elektrofilní činidla, A v substrátu A - B je prvek s vyšší elektronovou hustotou. Jako příklad možno uvést *elektrofilní adici* HCl na 1-buten.

Sumární průběh znázorňuje rovnice

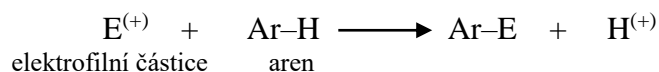


Mechanismus této reakce znázorňují následující tři fáze a rovnice:



* posun π elektronů dvojné vazby způsobuje indukční působení skupiny -CH₂-CH₃.

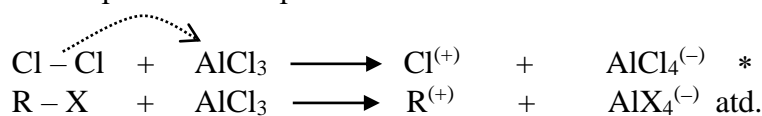
Mezi reakce probíhající *elektrofilním* mechanismem patří např. adiční reakce halogenů (Cl₂, Br₂), halogenvodíku, vody, kys. chlorné, bromné apod. u alkenů a alkynů. Významné jsou *substituční reakce aromatických uhlovodíků, probíhajících na jádře*. Takto probíhá halogenace, nitrace nebo sulfonace arenů, dále pak jejich alkylace a acylace (Friedel-Craftsovy reakce). Obecně můžeme zapsat rovnici:



Pro jednotlivé typy elektrofilních substitucí přehledně možno uvést tyto údaje:

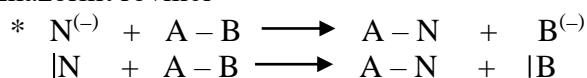
<u>substituční reakce</u>	<u>E⁽⁺⁾ (elektrofil)</u>	<u>činidlo</u>
chlorace, bromace	Cl ⁽⁺⁾ , Br ⁽⁺⁾	Cl ₂ , Br ₂ + AlX ₃
nitrace	NO ₂ ⁽⁺⁾	HNO ₃ + H ₂ SO ₄ (nitrační směs)
sulfonace	SO ₃	SO ₃ , H ₂ SO ₄
Friedel-Craftsova alkylace	R ⁽⁺⁾	R-X, R-OH, olefiny + AlCl ₃
Friedel-Craftsova acylace	R-CO ⁽⁺⁾	R-COCl, (R-CO) ₂ O + AlCl ₃

Elektrofilní částice pak vzniká např.:



* AlCl₃ má na atomu hliníku elektronový sextet (elektronový deficit), štěpí proto vazbu v molekule chloru heterolyticky. Váže na sebe atom chloru i s celým elektronovým párem, tedy chloridový anion a vzniká komplexní anion AlX₄⁽⁻⁾. Chloridový kation Cl⁽⁺⁾ reaguje dále se substrátem (arenem) za vzniku produktu (aryhalogenidu). Podobně probíhají i ostatní výše uvedené elektrofilní substituce.

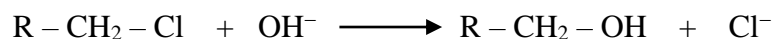
Mechanismus nukleofilní – činidlem je anion nebo neutrální sloučenina s volným elektronovým párem (nukleofil), který reaguje se substrátem v místě s malou elektronovou hustotou (místo s nedostatkem elektronu nebo kladným nábojem). Nukleofilní průběh reakce lze obecně znázornit rovnicí



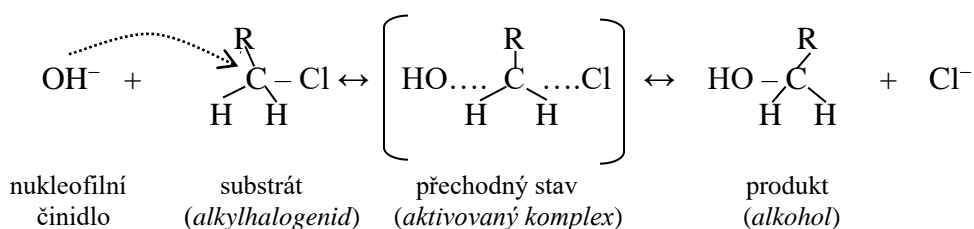
* $N^{(-)}$ a $|N$ jsou nukleofilní činidla, A v substrátu A – B je prvek s nižší elektronovou hustotou.

Příkladem nukleofilní reakce je např. nukleofilní substituce, která probíhá při přípravě alkoholů z alifatických halogenderivátů hydrolyzou v alkalickém prostředí:

Sumárně lze psát rovnicí



Mechanismus reakce znázorňuje následující schéma



Nukleofil OH^{-} atakuje atom uhlíku, na němž je v důsledku polární vazby C-Cl částečně snižená hustota elektronů (částečný kladný náboj) a současně „vytlačuje“ atom chloru z molekuly. Struktura v závorce představuje přechodný, nestabilní stav.

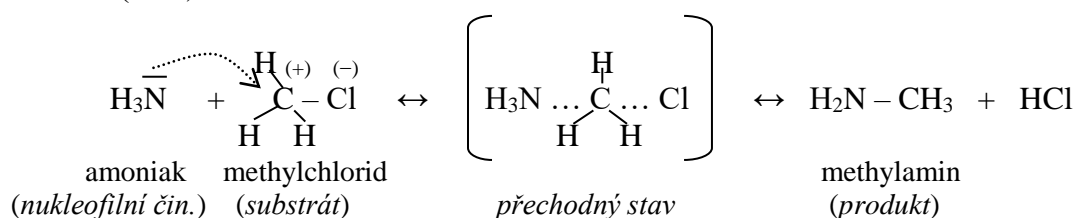
Rychlost reakce je závislá na koncentraci substrátu i nukleofilního činidla.

Jiným příkladem je příprava methylaminu reakcí amoniaku s methylchloridem.

Sumární zápis je



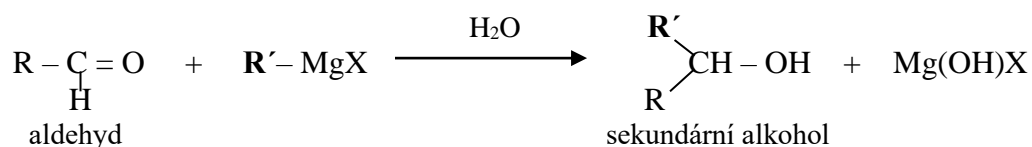
Mechanismus je podobný jako ve výše uvedeném případě. Nukleofilem je však neutrální sloučenina (NH_3).



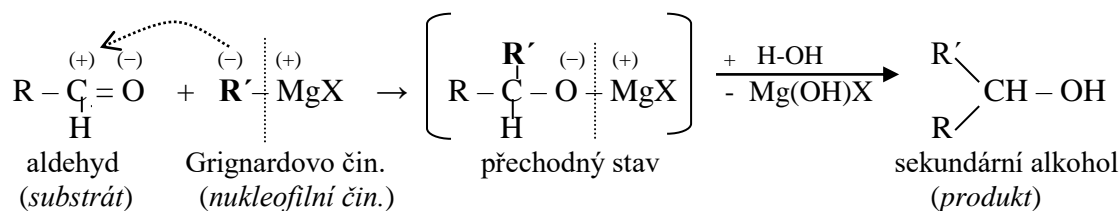
Nukleofil NH_3 atakuje atom uhlíku, na němž je v důsledku polární vazby C-Cl částečně snižená hustota elektronů (částečný kladný náboj) za vzniku přechodného komplexu, ze kterého se uvolní methylamin a chlorovodík.

Nukleofilním mechanismem probíhají rovněž některé reakce oxosloučenin (aldehydů, ketonů, karboxylových kyselin). Jako příklad je uvedena redukce aldehydů Grignardovým činidlem. Jedná se o *nukleofilní adici*.

Sumární zápis reakce je následující:



Mechanismus reakce znázorňuje níže uvedené schéma:



Nukleofilní činidlo se aduje na dvojnou vazbu tak, že nukleofilní částice **R'** se váže na uhlíkový atom, který v důsledku polarizace má částečný kladný náboj. Zbývající část molekuly (MgX) se naváže na záporně nabitý atom kyslíku. Vzniklá sloučenina je stálá pouze v nevodném prostředí, neizoluje se, účinkem vody se rozkládá na požadovanou sloučeninu - sekundární alkohol.

Iontovým mechanismem nejčastěji probíhají:

- Friedel-Craftsovy reakce (alkylace, acylace - elektrofilní substituce na benzenovém jádře),
 - halogenace, nitrace, sulfonace arenů (elektrofilní substituce na benzenovém jádře),
 - reakce Grignardových činidel (nukleofilní adice na oxoskupině),
 - adice halogenů, halogenvodíků, vody, kys. sírové, chlorné, bromné na nenasycené sloučeniny (*elektrofilní adice*).
- Ze známých adicí jsou to hlavně katal. adice vody na ethen za vzniku ethanolu a katal. adice vody na acetylen (Kučerovova reakce) za vzniku acetaldehydu.
- příprava alkoholů (fenolů) z halogenderivátů, halogenderivátů z alkoholů, alkylace amoniaku na aminy (*nukleofilní substituce*),
 - některé polymerační reakce.