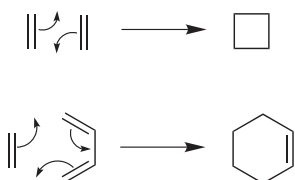


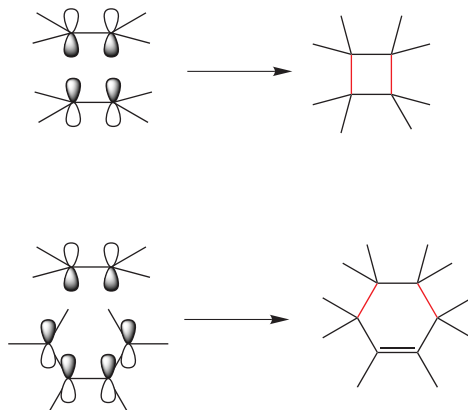
## Cykloadice a enové reakce

Zmiňované tři reakce singletového kyslíku (varianty cykloadice a enové reakce) jsou příkladem tzv. **pericyklických reakcí**, jejichž společným znakem je, že probíhají přes cyklický tranzitní stav, ve kterém více či méně součinně (současně) zanikají staré a vznikají nové vazby. Více či méně proto, že i zde platí, že šedá je teorie a zelený strom života. Pericyklické reakce mají nějaká pravidla, například pro [2+2] cykloadice je potřeba, aby jedna z reagujících komponent byla v excitovaném stavu. [2+4] cykloadice zase probíhají jen v základním stavu. Příklad singletového kyslíku je atypický, reaguje současně v obou typech cykloadic, což jiné látky většinou nečiní.

Cykloadice jsou obecně reakce, ve kterých spolu reagují dva  $\pi$ -systémy ( $\pi$ -vazba nebo systém konjugovaných násobných vazeb) a dochází ke vzniku cyklu. Při tom musí na úkor dvou  $\pi$ -vazeb vzniknout dvě  $\sigma$ -vazby. Čísla v závorkách označují počet elektronů v zúčastněných  $\pi$ -systémech. [2+2] Cykloadice může v nejjednodušším případě znamenat, že reagují dvě  $\pi$ -vazby za vzniku čtyřčlenného cyklu a obě vazby  $\pi$ -vazby zaniknou. U [2+4] cykloadice vzniká šestičlenný cyklus a zůstane jedna  $\pi$ -vazba, která se však posune.

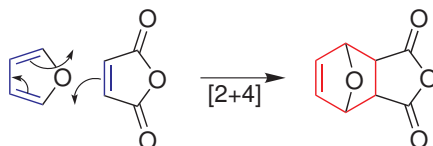
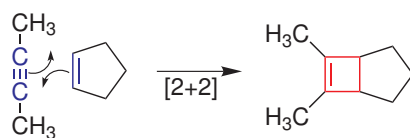


Nové  $\sigma$ -vazby (červeně) vznikají překryvem  $p$ -orbitalů na koncích  $\pi$ -systémů, snad to bude patrné z následujícího obrázku.



Odvodit strukturu produktu lze tak, že si zakreslím v tranzitním stavu pohyb elektronů. Zahnuté šipky označují pohyb elektronového páru od kterých začínají. Když šipka směřuje mezi atomy, vzniká zde nová vazba. Je však důležité pamatovat, že naznačený pohyb elektronových párů je v případě pericyklických reakcí jen pomůcka pro odvození struktury produktu, ve skutečnosti nelze říct, kterým „směrem“ elektrony tečou. Pohyb má svou logiku, žádný atom by neměl překročit elektronový oktet nebo zůstat trojvazný.

Pokud chcete odvodit, jak bude vypadat produkt reakce konkrétní reakce složitějších molekul, je potřeba identifikovat, kterých vazeb se reakce dotkne (modře), nakreslit pohyby elektronových párů, nové vazby (červeně) a všechny ostatní vazby nechat na místě. Dovede vás to bezpečně k produktu.



V enové reakci reaguje komponenta s  $\pi$ -vazbou s jinou nenasycenou komponentou, která má v allylové pozici (na atomu vedle dvojné vazby) atom vodíku. Prototypovou enovou reakci ukazuje opět obrázek. Při odvozování produktu můžeme postupovat analogicky k cykloadicím.

