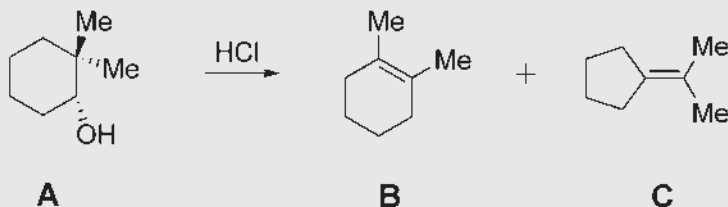


## SPOSÓB NA ROZWIĄZANIE

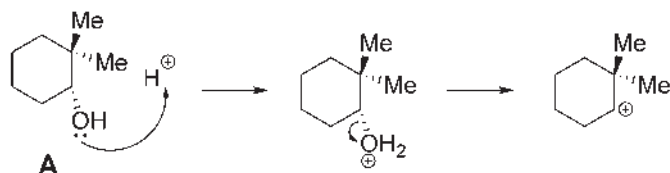
### Ad 1.

W wyniku działania kwasem na związek **A** powstają dwa produkty **B** oraz **C**. Zaproponuj mechanizmy reakcji ich tworzenia. Który z nich będzie produktem głównym?



Należy zastanowić się co w przypadku tego zadania jest najważniejsze. Produktami reakcji są dwa związki. Jeden musiał powstać na drodze przegrupowania, gdyż zawiera pierścień pięcioczłonowy, a substrat reakcji miał pierścień sześcioczłonowy. Ponadto w produktach pojawia się wiązanie podwójne. Analiza wzoru sumarycznego substratu i produktów oraz obecność wiązania podwójnego sugeruje nam, że w trakcie postępu reakcji dochodzi do eliminacji cząsteczki wody.

W pierwszej kolejności dojdzie do protonowania atomu mającego wolne pary elektronowe. W związku **A** jest tylko jeden taki atom, który ma niewiążące elektrony – to oczywiście atom tlenu. Proton zostanie przyłączony do grupy  $-OH$ , tworząc grupę  $-OH_2^+$ . Wystarczy tylko zauważyć, że cząsteczka wody ulegnie oddysocjowaniu i w rezultacie powstanie drugorzędowy karbokation. To oddysocjowanie cząsteczki wody jest siłą napędową reakcji (ang. *driving force*).



W kolejnym etapie mamy do czynienia z przegrupowaniem karbokationu drugorzędowego do bardziej trwałego trzeciorzędowego. Warto spojrzeć na strukturę produktów: aby powstał produkt **B**, migracji ulega grupa  $-CH_3$  wraz z parą elektronową. Natomiast aby powstał produkt **C**, przesunięciu ulega wiązanie C-C, co spowoduje zmniejszenie pierścienia. W obu przypadkach powstanie trzeciorzędowy, trwały karbokation. Nie jest to więc wystarczające i ostateczne wyjaśnienie, który z produktów powstanie w przewodzie. Może warto rozważyć, który z możliwych pierścieni wykazuje większe naprężenia. W pierścieniu pięciocząłowym występują większe naprężenia niż w pierścieniu sześciocząłowym, a więc produkt **B** będzie tworzył się łatwiej i dlatego będzie powstawał w przewodzie. Ostatnim etapem całego cyklu mechanizmu jest oderwanie protonu przez sprzężoną zasadę i powstanie wiązania podwójnego.

