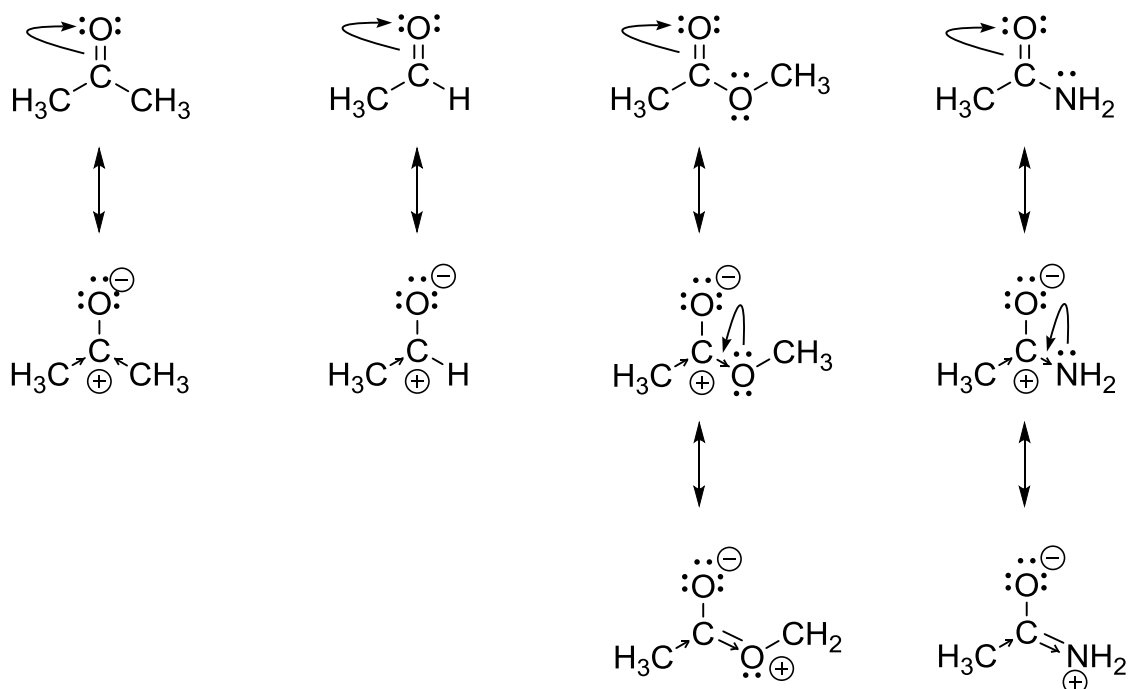
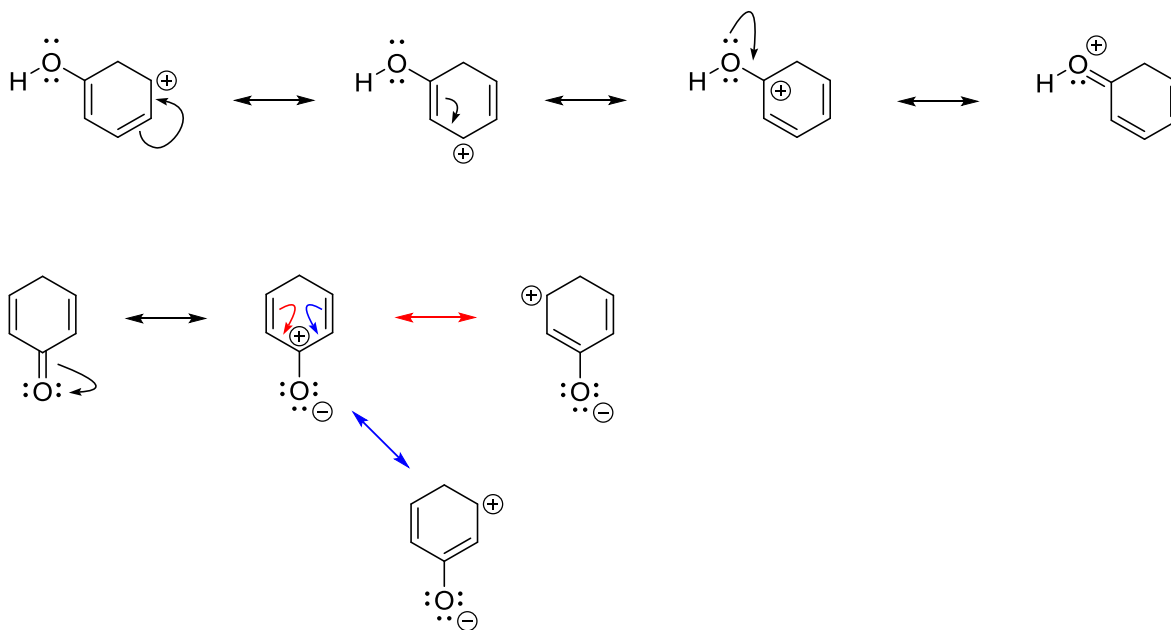


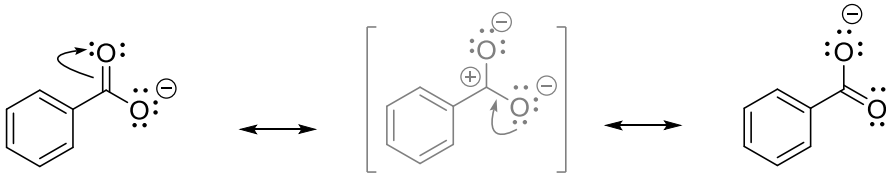
Porovnejte velikosti parciálního kladného náboje na vyznačených atomech uhlíku. Svě odpovědi zdůvodněte.



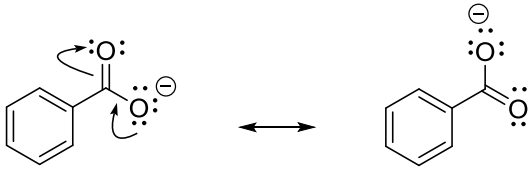
U aldehydu je kladný náboj v rezonanční struktuře kompenzován $+I$ efektem jedné methylové skupiny. U ketonu tento náboj stejným způsobem kompenzují dvě methylové skupiny. Na karbonylovém uhlíku aldehydu tedy bude větší parciální kladný náboj. U esteru a amidu je tento náboj kompenzován tím, že kyslík resp. dusík poskytne svůj volný elektronový pár. Tento efekt kompenzuje kladný náboj výrazněji než indukční efekt alkylových skupin. Dusík tento volný elektronový pár poskytuje ochotněji díky nižší elektronegativitě. Pořadí klesajícího parciálního kladného náboje tedy je **aldehyd > keton > ester > amid**.

Napište rezonanční struktury:

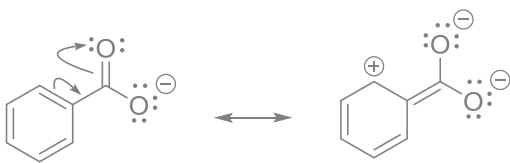




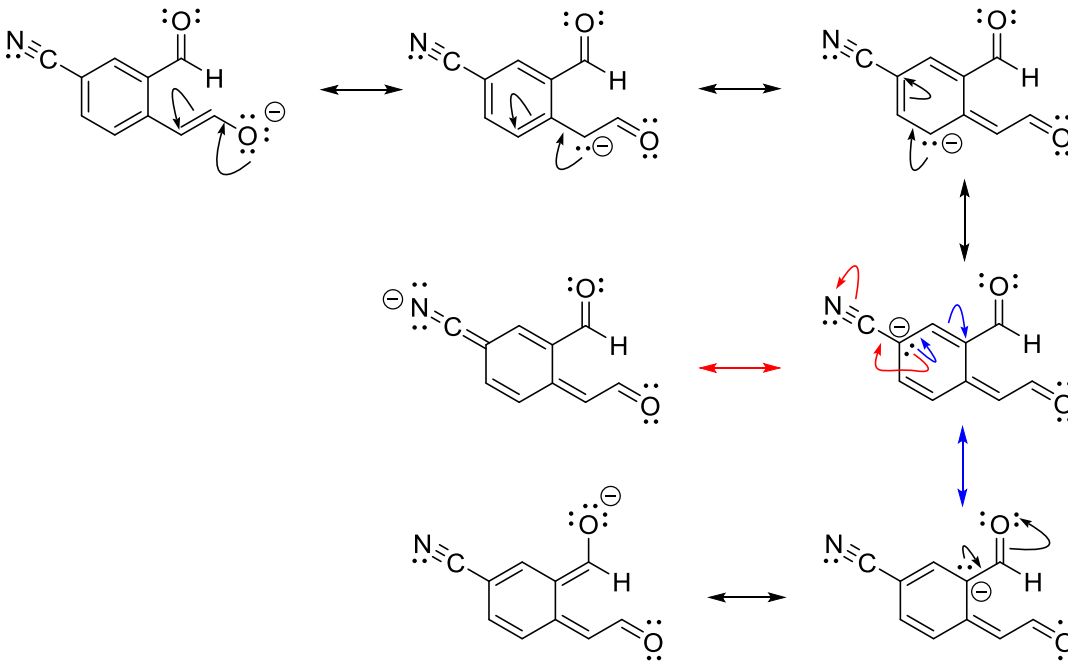
Vzniká-li při postupném přesunování elektronů struktura, o které lze předpokládat, že bude mít vysokou energii (typicky částice s mnoha náboji), je vhodnější v jednom kroku provést více přesunů najednou a vyvarovat se tvorby této nestabilní struktury:



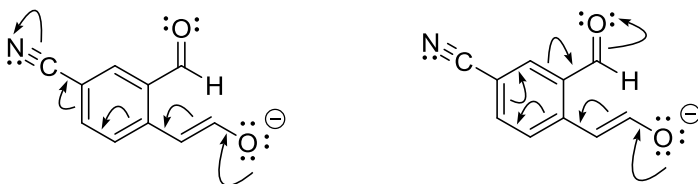
I z výše uvedených důvodů nedává příliš smysl tato rezonanční struktura:



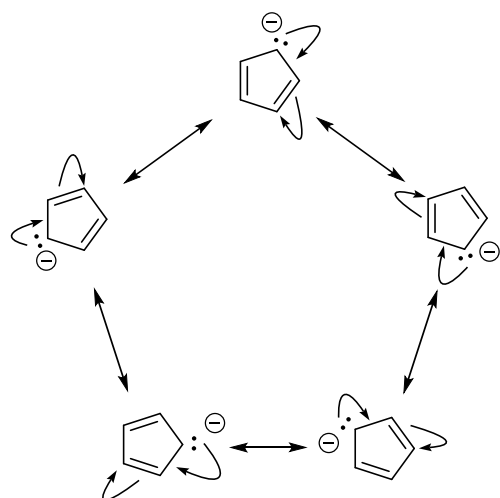
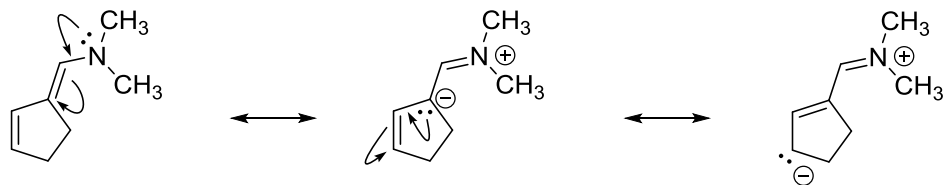
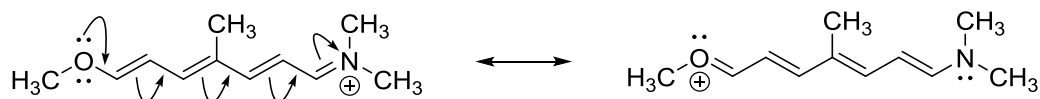
Můžeme tedy konstatovat: **Rezananční struktury, jejichž energie je příliš vysoká, jsou nepravděpodobné, nepřispívají tedy k výslednému hybridu, a proto nemají smysl.**



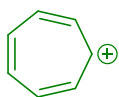
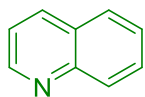
Pokud bychom nepotřebovali znát všechny možné rezonanční struktury, ale pouze ty, popisující možnost delokalizace elektronů/náboje na akceptorní skupiny, můžeme opět provést několik přesunů elektronů najednou:



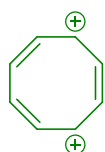
Příkladem takového několikanásobného přesunu elektronů je následující push-pull systém. Jistě si každý dokáže za jednotlivými šipkami představit příslušné rezonanční struktury:



Označte molekuly, které lze považovat za aromatické:



4 π -elektrony



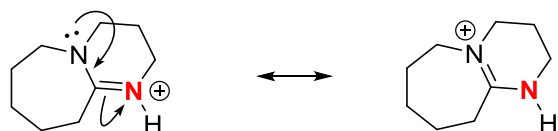
4 π -elektrony



není cyklický

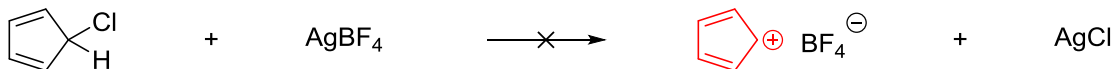
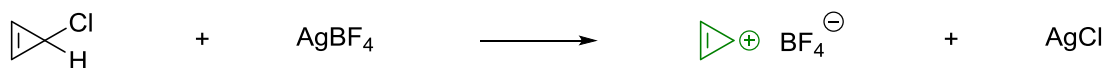


DBU se často používá jako báze (akceptor H^+). Který ze dvou dusíků se bude spíše protonovat a proč? Odpověď zdůvodněte pomocí rezonančních struktur.



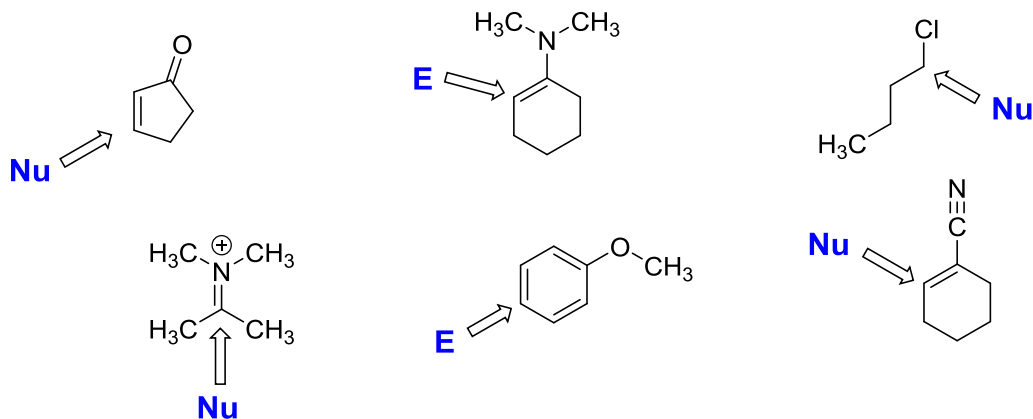
Pouze takto protonovaná báze DBU umožňuje delokalizaci náboje, což má stabilizační efekt. Označený dusík se tedy bude protonovat přednostně.

Pokuste se vysvětlit, proč první uvedená reakce běží a proč druhá nikoliv.



V prvním případě vzniká cyklopropenylový kation, který splňuje podmínky aromaticity, což lze považovat za hnací sílu této reakce (přestože pnutí v tříčlenném kruhu je stále velké). V druhém případě vzniká cyklopentadienylový kation, který není aromatický (systémy s $4n$ π -elektrony bývají někdy označovány jako anti-aromatické), tedy hnací síla nám v tomto případě schází.

Určete, zda vyznačená místa bude napadat elektrofil nebo nukleofil.



K řešení Vám napomůže napsat si rezonanční struktury, popřípadě uvažovat indukční efekt.

Molekuly 1 a 2 mají podobnou kyselost (podobnou pK_a hodnotu). Provedení stejné modifikace - zavedení dvou methyl skupin - se však projeví RŮZNĚ na jejich kyselosti. Výsledkem je, že molekula 3 bude výrazně kyslejší než molekula 4. Vysvětlete toto pozorování.

V molekulách 1 a 2 působí nitro i kyano skupina shodně – jako mezomerní akceptory pomáhají stabilizovat aniont fenolátu, který vznikne odtržením protonu. Kyselost je tedy podobná. Zavedení dvou CH_3 skupin do bezprostředního sousedství způsobí, že nitro skupina a CH_3 skupiny si začnou lehce překážet a nitro skupina se proto lehce vytočí. Tím pádem ale již není v rovině π -systému fenolu a dojde k narušení konjugace. Nitro skupina tedy dále není schopna mezomerním efektem stabilizovat aniont fenolátu a kyselost mateřského fenolu tak poklesne. Oproti tomu kyano skupina má díky sp -hybridizaci lineární (tyčinkovitý) tvar, s CH_3 skupinami si tedy nepřekáží a její mezomerní efekt je nezměněn.

