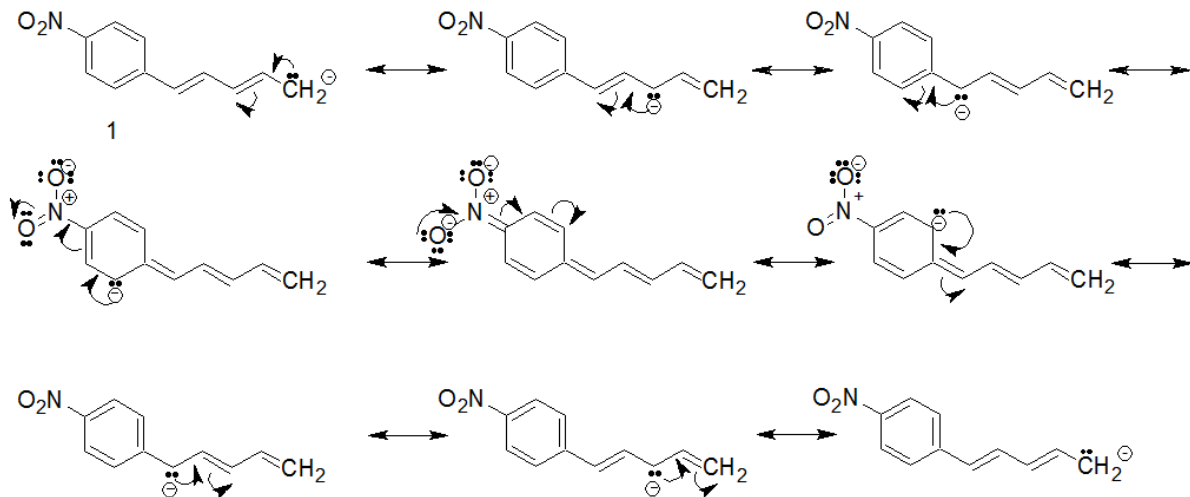


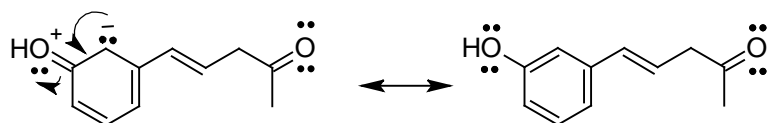
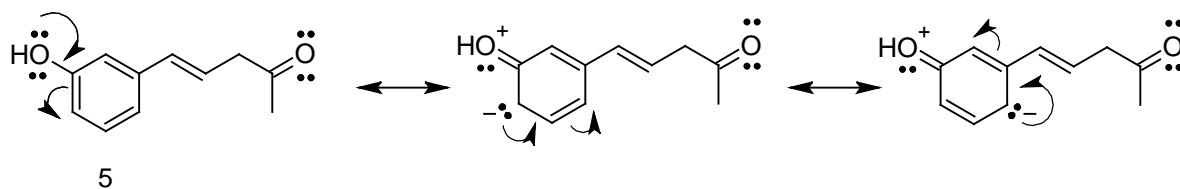
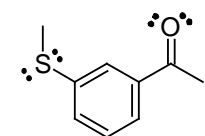
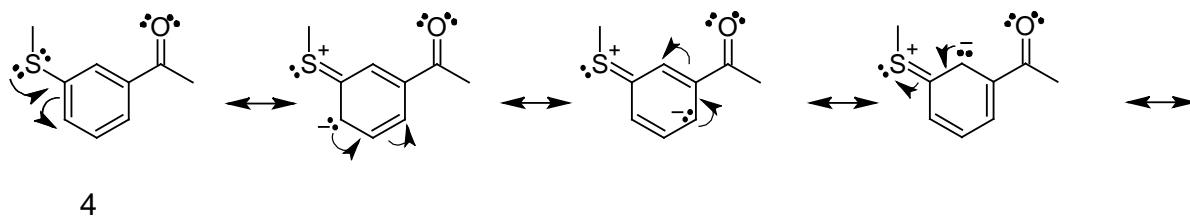
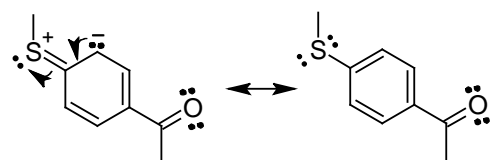
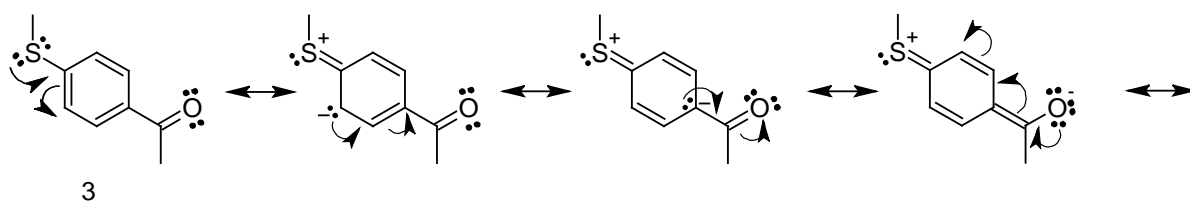
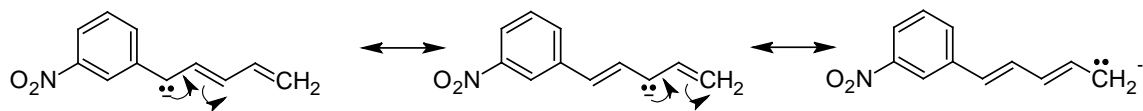
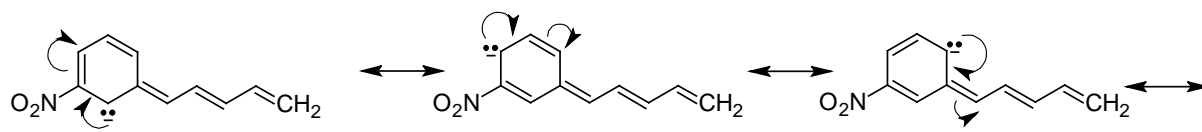
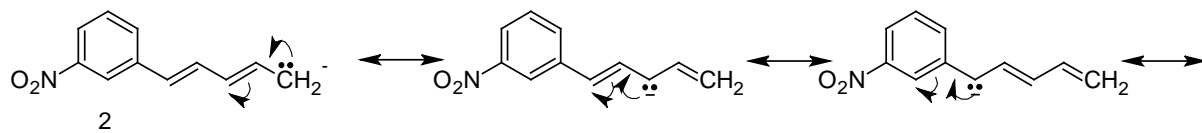
Riešenie

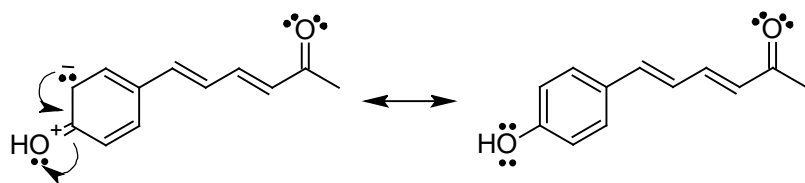
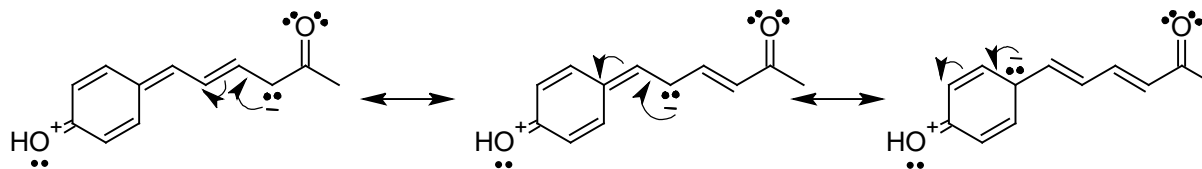
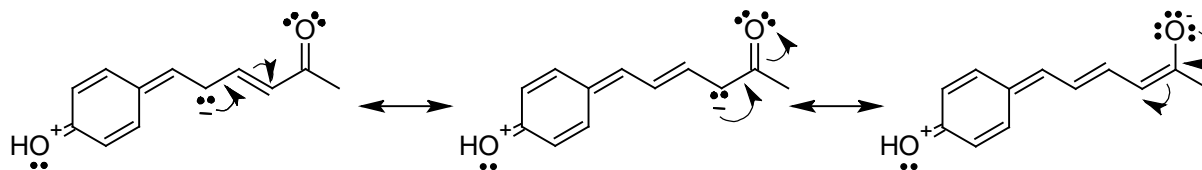
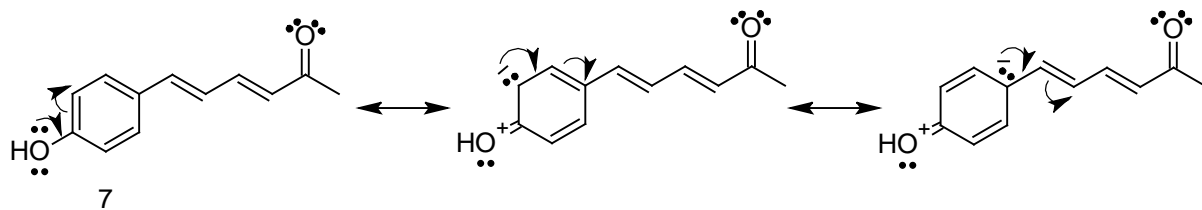
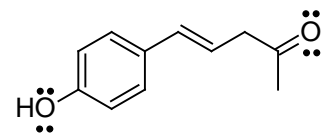
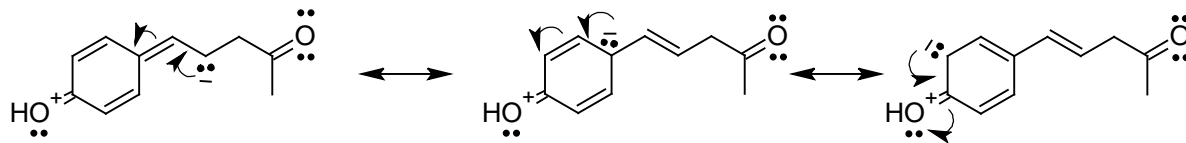
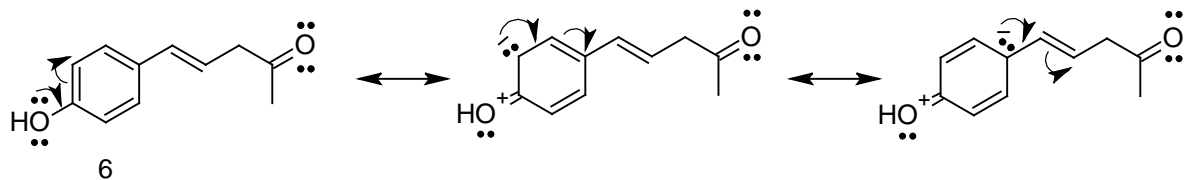
Úloha č.1:

1. [(1*S*,2*S*,3*S*)-3-amino-2-methylcyklopentyl]methyl acetát
2. 4-(fenoxykarbonyl)bicyklo[2.2.1]heptan-1-karboxylová kyselina
3. (1*R*)-2-[(2*S*)-2-chlorcyklohexyl]cyklopentanol
4. (2*R*,4*S*)-4-[ethyl(methyl)amino]-2-(methylsulfanyl)cyklohexanon
5. 2-oxaspiro[4.5]dec-8-en-7-on
6. 5-(2-methylpropanoyl)cyklohex-2-en-1-on
7. 3-[(1*S*,2*S*,3*R*)-3-chlor-2-formyl-1-hydroxypentyl]benzaldehyd
8. (3*E*)-3-acetylbicyklo[5.3.2]dodec-3-en-9-yl acetát
9. (1*R*)-1-methoxyspiro[2.4]hept-5-en-5-amin
10. (2*R*)-2-methylbutyl 4-acetylbenzensulfonát
11. 2-methoxy-6-nitronaftalen
12. (2*S*,8*R*)-3-[(1*Z*)-1-bromprop-1-en-1-yl]-8-fenoxybicyklo[4.2.0]oktan-2-karbaldehyd
13. (1*R*,2*E*)-1-chlor-1-cyclohexyl-*N*-hydroxybutan-2-imin
14. 10-amino-4-(methylsulfanyl)spiro[5.5]undec-7-en-2-karbaldehyd
15. 6-(propanoyloxy)anthracen-2-karboxylová kyselina
16. 1-sulfanylspiro[2.4]hept-5-yl benzoát
17. (1*S*)-5-[(1*R*)-1-chlorbut-3-yn-1-yl]cyklohex-2-en-1-yl methyl ether
18. 2-[(1*R*,3*S*)-3-methoxycyklopentyl]-*N,N,N*-trimethylethanaminium bromid

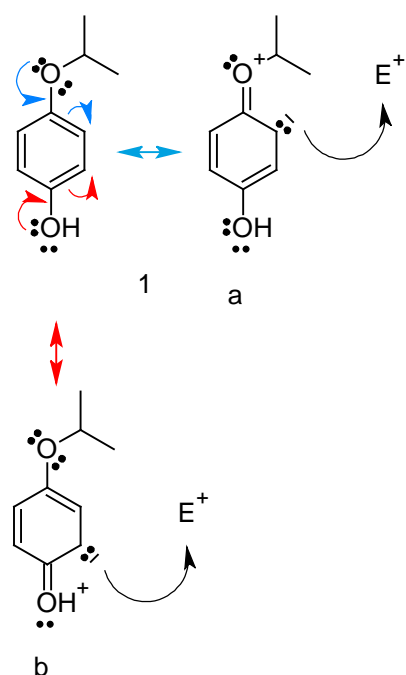
2. Úloha:



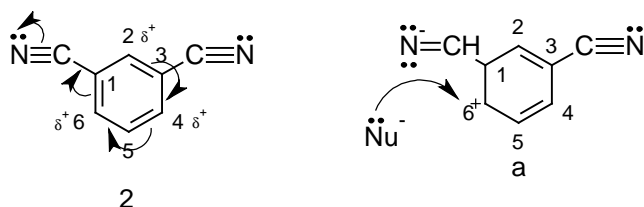




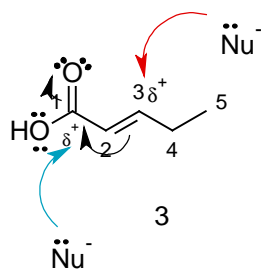
3. Úloha:



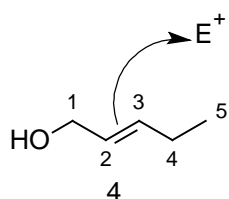
Po nakreslení rezonančných štruktúr vidíme 2 možnosti ataku elektrofilu E^+ (modré a červené šípky vedúce k rezonančnej štruktúre **a** alebo **b**). Objemnejšia propan-2-yloxy-skupina bude v rezonančnej štruktúre **a** stéricky brániť pozíciu so záporným nábojom, takže atak elektrofilu E^+ bude prebiehať pomalšie (v porovnaní s 2. možnosťou znázornenou v rezonančnej štruktúre **b**).



Nitrilové skupiny odčerpávajú elektrónovú hustotu z aromatického jadra, čo vedie k vytvoreniu parciálnych kladných nábojov v polohách 2, 4, 6. Nezávisí na tom, z ktorej nitrilovej skupiny začneme elektrónovú hustotu posúvať – vždy sa dostaneme k rovnakému výsledku. Keďže je pozícia 2 stéricky bránená viac než pozícia 6 alebo 4, môžeme očakávať, že nukleofil Nu^- bude ochotnejšie atakovať práve pozície 6 alebo 4 (jednu z možností vidíme po nakreslení rezonančnej štruktúry **a**).



Karboxylová skupina bude opäť odčerpávať elektrónovú hustotu indukčným aj mezomérnym efektom (z uhlíku č. 1 a 3, na ktorých sa vytvorí parciálny kladný náboj δ^+). Preto očakávame atak nuklofilu Nu^- na pozíciách 1 a 3.

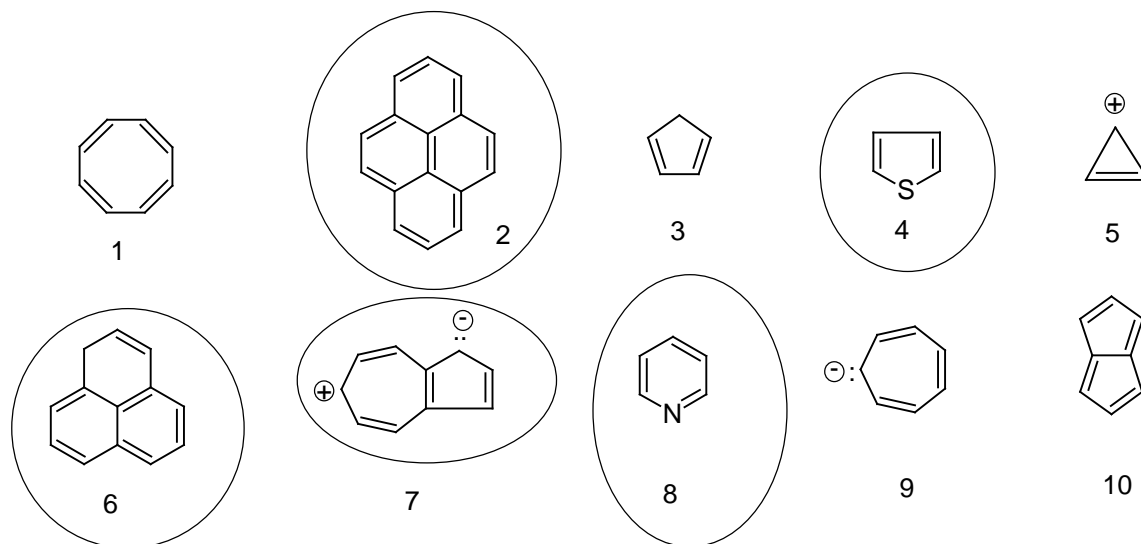


Na tomto príklade vidíme, že p -orbitály kyslíkového atómu nie sú v konjugácii s π -väzbou. (Hydroxylová skupina teda nemôže uplatniť mezomérny efekt vzhľadom k dvojnej väzbe, ale indukčne odčerpáva elektrónovú hustotu, čo sa najviac prejaví na susednom uhlíku č. 1). π -väzba bude poskytovať svoje elektróny k ataku elektrofilu E^+ .

4. Úloha:

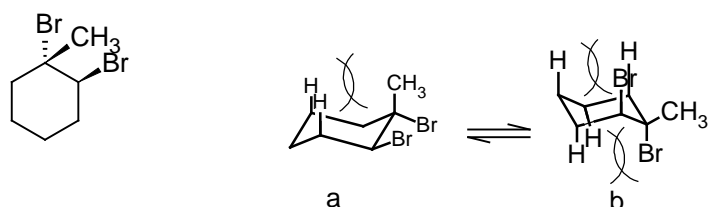
- konštitučné izoméry, achirálné – neotáčajú rovinu polarizovaného svetla
- diastereoméry, otáčajú rovinu polarizovaného svetla, každý z diastereomérov sa líši v hodnotách optickej otáčavosti $[\lambda]$
- axiálna stereoizoméria, enantioméry (racemická zmes enantiomérov neotáča rovinu polarizovaného svetla, ale jednotlivé molekuly áno, hodnoty optickej otáčavosti $[\lambda]$ sa líšia len v znamienku, ich absolútna hodnota ostáva rovnaká)
- diastereoméry, otáčajú rovinu polarizovaného svetla
- enantioméry, molekuly otáčajú rovinu polarizovaného svetla (ak nie sú v racemickej zmesi)
- meso-zlúčeniny, nie sú opticky aktívne
- identické, ale molekula otáča rovinu polarizovaného svetla (2 chirálne centrá)
- enantioméry (platí to isté, čo v 3. a 5.)
- diastereoméry (platí to isté, čo v 2. a 4.)
- meso-zlúčeniny, nie sú opticky aktívne
- konštitučné izoméry, každý z nich otáča rovinu polarizovaného svetla
- identické, molekula otáča rovinu polarizovaného svetla

5. Úloha:

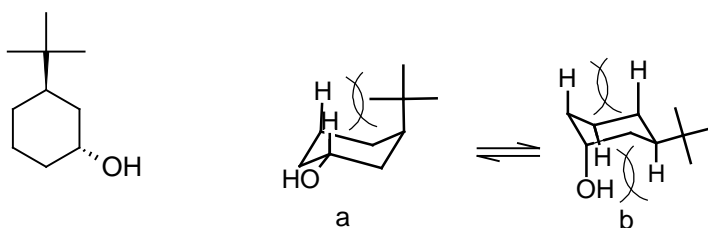


6. Úloha:

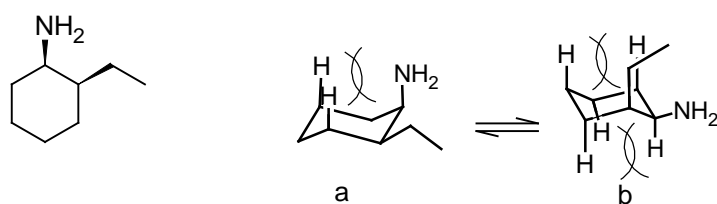
a) U židlíčkovej konformácie **a** vidíme 1,3-diaxiálnu interakciu CH_3 -skupiny s 2 vodíkovými atómami, čo je energeticky nevýhodné (sterická náročnosť činí 7,31 kJ/mol). Po preklopení do židlíčkovej konformácie **b** činí energetická náročnosť $2 \cdot 2,02$ -2,81 kJ/mol, čo je stále menej než 7,31 kJ/mol. Energeticky najvýhodnejšia je teda konformácia **b**.



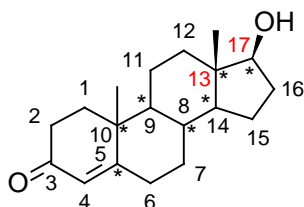
b) Objemná *tert*-butylová skupina tzv. „uzamkne“ židlíčkovú konformáciu do energeticky najstabilnejšej konformácie **b**. Hydroxylová skupina svojimi diaxiálnymi interakciami ku celkovej Gibbsovej energii prispieva 2,52- 4,37 kJ/mol. Konformácia **a** stojí molekulu oveľa viac energie, len príspevok *tert*-butylovej skupiny tvorí 19,74-20,58 kJ/mol z celkovej energie.



c) Židlíčková konformácia **a** je stabilnejšia (energetická náročnosť NH_2 -skupiny je 5,17-7,14 kJ/mol, zatiaľ čo konformácia **b** má o málo vyššie energeticky náročnú ethylovú skupinu 7,52 kJ/mol).



7. Úloha:



Jedná sa o molekulu testosterónu so 7 stereogénnymi centrami (uhlík č. 5, 8, 9, 10, 13, 14, 17). Konfigurácia stereodeskriptormi vyznačených pozícií je 13*S*, 17*S*.

8. Úloha:

Nesprávne sú tvrdenia b), d), e).

9. Úloha:

Arachidonová kyselina sa podľa IUPAC nomenklatury nazýva (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-eikosatetraenová kyselina, konfigurácia je teda na všetkých dvojných väzbách rovnaká – Z,Z,Z,Z. Nájde u nej $2^4 = 16$ geometrických izomérov.