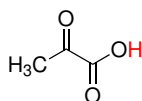
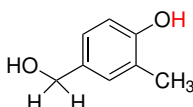


Domácí úkol č. 7

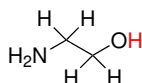
1. Deprotonací methylu i -OH skupiny kyseliny pyrohroznové získáme aniont stabilizovaný konjugací s karbonylem. Hydroxylová skupina je kyselejší, protože deprotonujeme elektronegativnější atom.



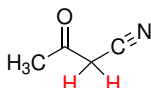
V molekule 4-hydroxybenzylalkoholu má smysl srovnávat jen dvě -OH skupiny, kyslík má vyšší elektronegativitu než uhlík. Kyselejší bude skupina na aromatickém jádře, po deprotonaci dochází ke konjugaci a rozptřeni elektronového páru a záporného náboje i na atomy aromatického cyklu.



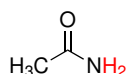
Srovnáváme -OH a -NH₂ skupiny. Kyslík má vyšší elektronegativitu.



Atomy vodíku jsou přítomny pouze na uhlících. Elektronové páry vzniklé deprotonací obou typů C-H vazeb v molekule se zapojují do konjugace s elektronakceptorními skupinami, v případě -CH₂- skupiny je vzniklý anion stabilizován dvěma M- skupinami.

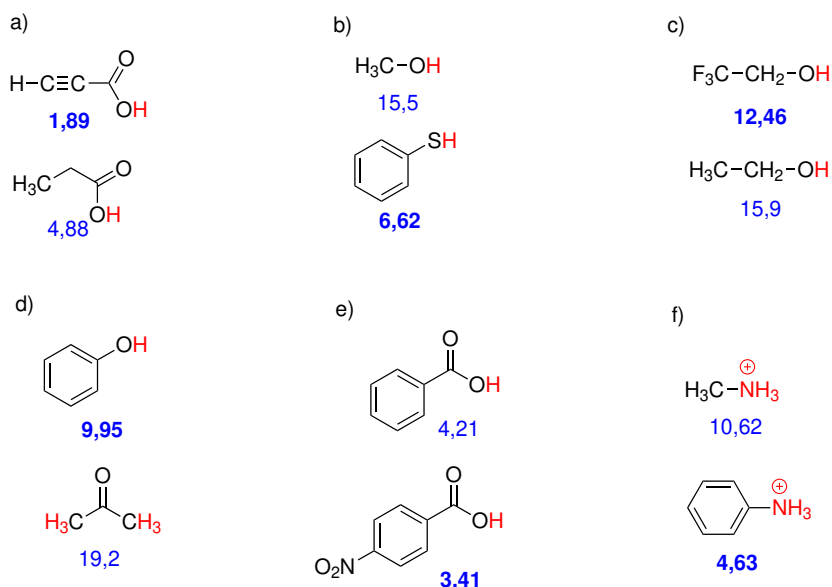


Deprotonací N-H i C-H vazby vzniknou konjugací stabilizované anionty, dusík však má vyšší elektronegativitu.

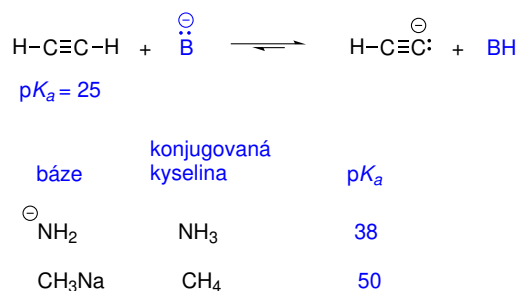


2. U struktur jsou uvedeny hodnoty pK_a , tučně jsou zvýrazněny hodnoty pro silnější kyselinu. Poznámky k jednotlivým párům:
 - (a) Trojná vazba není v přímé konjugaci se záporným nábojem karboxylátového aniontu. Uplatní se elektronakceptorní efekt *sp* hybridizovaných atomů uhlíku trojné vazby, ke kterým je vázána -COOH skupina.
 - (b) U thiofenolátového aniontu dochází ke stabilizaci elektronového páru a záporného náboje konjugací a rozptřením po velkém atomu síry (vazba S-H je polarizovatelnější).

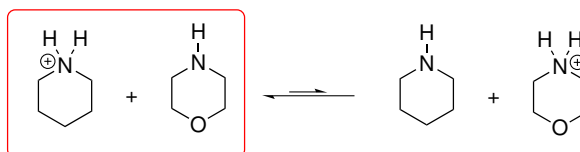
- (c) Projevuje se silný I– atomů fluoru, který záporná náboj stabilizuje.
- (d) U fenolu dochází k deprotonaci elektronegativního atomu kyslíku a elektronová hustota je následně rozprostřena po velkém π -systému. U acetonu je deprotonován méně elektronegativní atom a přes konjugaci elektronového páru enolátu s elektronakceptorním karbonylem je keton výrazně méně kyselý.
- (e) Záporný náboj karboxylátu není v přímé konjugaci s π -systémem benzenu. Nitro-skupina odebírá hustotu z *ortho*- a *para*-pozic benzenového jádra. V *para*-nitrobenzoové kyselině tak tento vliv pomůže stabilizovat karboxylátový anion.
- (f) Po deprotonaci $-\text{NH}_3^+$ skupiny anilinia se elektronový pár zapojí do výhodné konjugace s aromatickým jádrem.



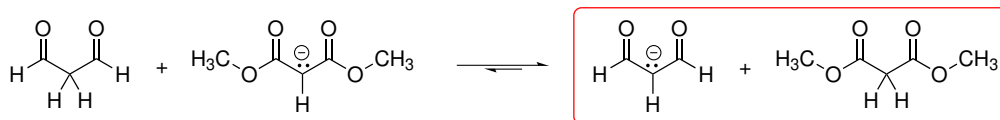
3. Musíme použít bázi, jejíž konjugovaná kyselina je slabší kyselinou než ethyn (acetylen), musí tedy mít vyšší hodnotu pK_a . Z nabídky zásad tuto podmínku splní amidový anion a methylnatrium.



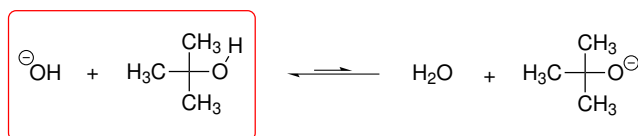
4. V první rovnováze indukční efekt kyslíku snižuje bazicitu atomu dusíku v molekule morfolinu, přednostně bude protonován piperidin.



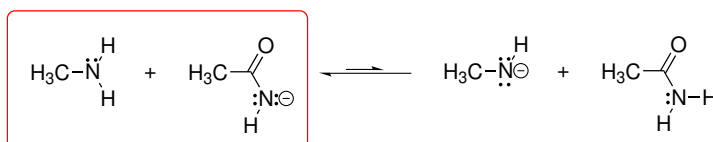
V druhé rovnováze jsou karbonyly aldehydu schopny lépe přijmout a stabilizovat elektronovou hustotu enolátu díky malému vlivu atomů vodíku. Naopak karbonyly esteru jsou syceny elektronovou hustotou s RO- skupin, hůře proto akceptují další elektronovou hustotu.



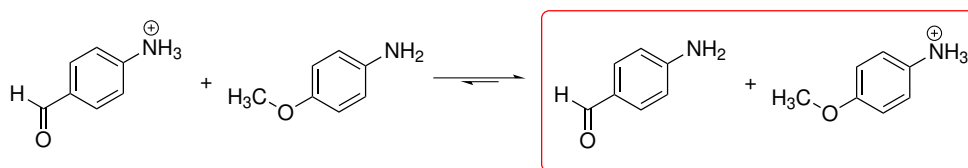
Ve třetí rovnováze se uplatní vyšší kyselost méně stericky bráněných alkoholů (uhlovodíkový zbytek méně brání výhodné solvataci molekulami vody).



Ve čtvrté rovnováze dochází k přesunu protonu mezi dvěma atomy dusíku, méně bazický je atom dusíku v deprotonovaném amidu, protože elektronový pár je v konjugaci s akceptorním karbonylem.



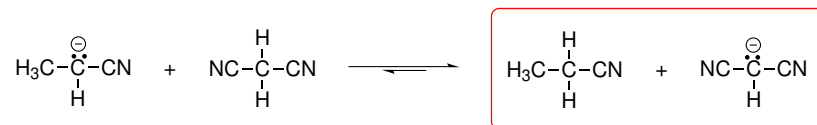
V páté rovnováze dochází k výměně protonu mezi dvěma substituovanými aniliny. Oba substituenty jsou v konjugaci s elektronovým párem -NH₂ skupiny aminu. Formylová skupina je akceptor (má M- efekt), snižuje bazicitu aminu a naopak zvyšuje kyselost konjugované kyseliny, protože po uvolnění elektronového páru se s ním dostane do konjugace. Methoxy skupina je donor elektronové hustoty, zvyšuje bazicitu.



V šesté rovnováze se projevuje lepší polarizovatelnost S-H vazby v důsledku většího průměru atomu síry.



V sedmé rovnováze vystupují na jedné i druhé straně rovnováhy C-anionty. Na levé straně je elektronový pár v konjugaci s jednou elektronakceptorní -CN skupinou, na pravé straně se dvěma.



V osmé rovnováze na bazicitu aminové skupiny methylesteru glycinu negativně působí záporný indukční efekt $-\text{COOCH}_3$ skupiny.

