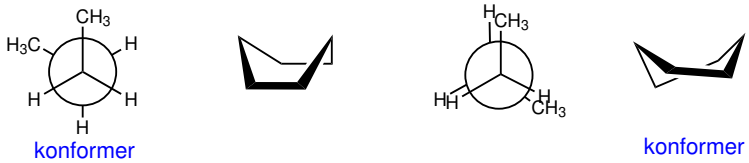
Domácí úkol č. 2

1. Je potřeba si uvědomit, jaký je rozdíl mezi konformací (jakékoliv prostorové uspořádání, které získáme otáčením kolem σ vazby) a konformerem (konformace molekuly, která na křivce závislosti vnitřní energie na torzním úhlu odpovídá lokálnímu minimu). Konformer je uspořádání molekuly v prostoru, které by při zastavení konformačního pohybu (např. snížením teploty) mohlo existovat jako samostatná stabilní molekula. Naopak, pokud máme jakoukoliv konformaci mimo lokální minimum, bez ohledu na teplotu molekula „sklouzne“ po svahu do nejbližšího údolí.

   Butan i cyklohexan mají nekonečně mnoho konformací, ale jen omezený počet konformerů. Butan má tři konformery (dva synklinální jsou ve vztahu zrcadlových obrazů) a cyklohexan existuje ve formě židličky a zkřížené vaničky (vanička opět ve formě dvou neztotožnitelných zrcadlových obrazů).

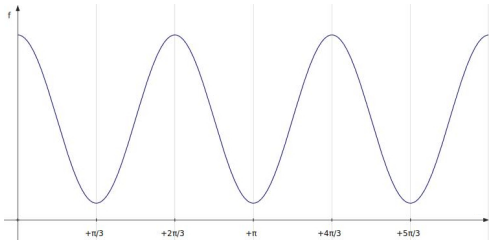
   V úkolu lokálním minimům odpovídají pouze první struktura (synklinální konformace butanu) a čtvrtá struktura (zkřížená vanička). Zbývající (antiklinální konformace butanu a vanička cyklohexanu) představují naopak lokální maxima.



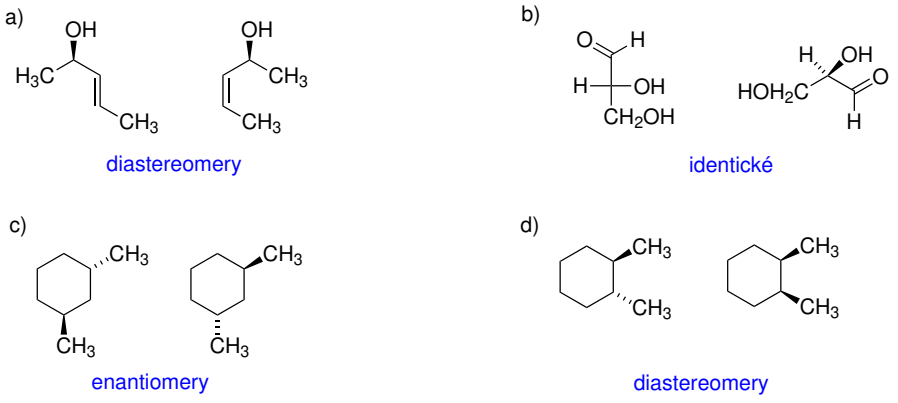
2. Řešení:

   (a) Chlorethan odpovídá křivce a), 1,2-dichlorethan je reprezentován křivkou c) (analogie s butanem) a konformace 1,1,2-trichlorethanu tvoří křivku b).

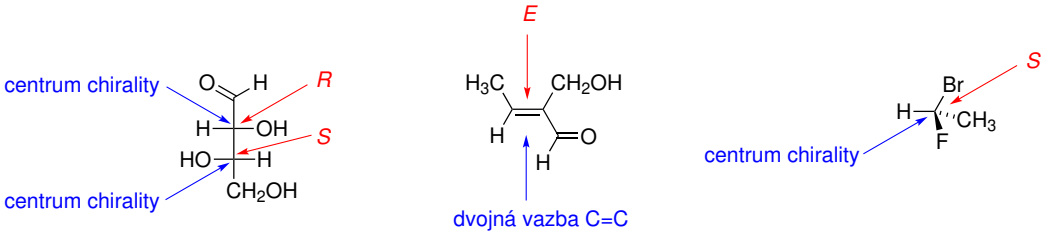
   (b) Průběh závislosti pro 1,1-dichlorethan bude podobný jako v případě ethanu, jen maxima a minima (konformery) budou více vzdáleny.



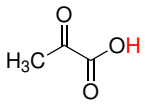
3. Řešení:



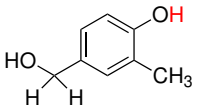
4. Řešení:



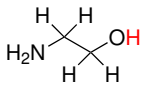
5. Deprotonací methylu i -OH skupiny kyseliny pyrohroznové získáme aniont stabilizovaný konjugací s karbonylem. Hydroxylová skupina je kyselejší, protože deprotonujeme elektronegativnější atom.



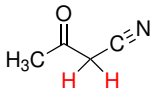
V molekule 4-hydroxybenzylalkoholu má smysl srovnávat jen dvě -OH skupiny, kyslík má vyšší elektronegativitu než uhlík. Kyselejší bude skupina na aromatickém jádře, po deprotonaci dochází ke konjugaci a rozprostření elektronového páru a záporného náboje i na atomy aromatického cyklu.



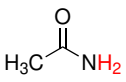
Srovnáváme -OH a -NH_2 skupiny. Kyslík má vyšší elektronegativitu.



Atomy vodíku jsou přítomny pouze na uhlících. Elektronové páry vzniklé deprotonací obou typů C–H vazeb v molekule se zapojí do konjugace s elektronakceptorními skupinami, v případě -CH_2- skupiny je vzniklý anion stabilizován dvěma M− skupinami.



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



6. 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.

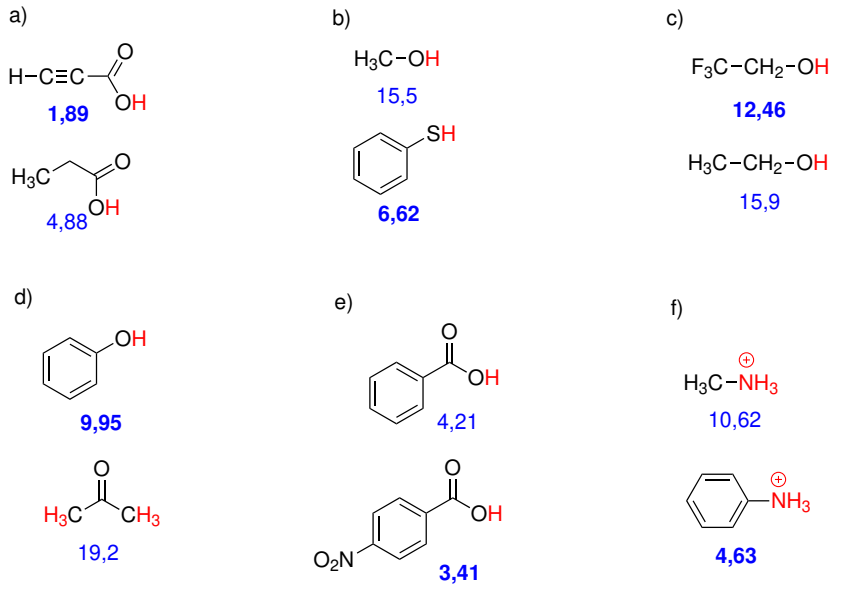
   (b) U thiofenolátového aniontu dochází ke stabilizaci elektronového páru a záporného náboje konjugací a rozprostřením po velkém atomu síry (vazba S–H je polarizovatelnější).

   (c) Projevuje se silný I− atomů fluoru, který záporný 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.

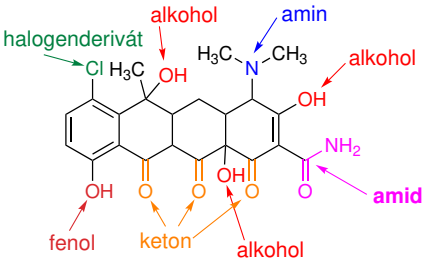
   (f) Po deprotonaci -NH_3^+ skupiny anilinia se elektronový pár zapojí do výhodné konjugace s aromatickým jádrem.



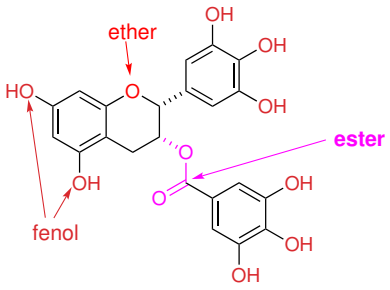
7. Musíme použít bázi, jejíž konjugovaná kyselina je slabší kyselinou než ethyn (acetylen), musí tedy mít vyšší hodnotu pK_a. Z nabídky zásad tuto podmínku splní amidový anion a methylnatrium.

báze	konjugovaná kyselina	pK_a
NH_2^-	NH_3	38
CH_3Na	CH_4	50

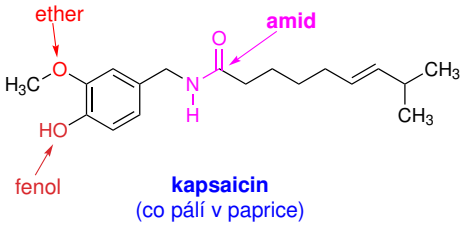
8. Řešení:



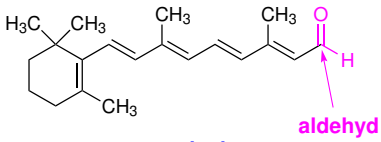
tetracyklin
(anibiotikum)



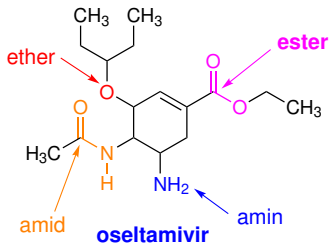
polyfenol v zeleném caji



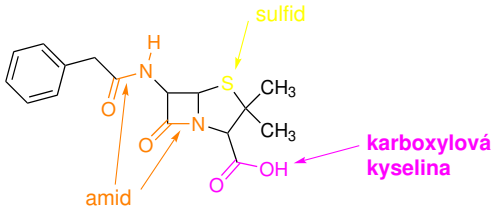
kapsaicin
(co pálí v paprice)



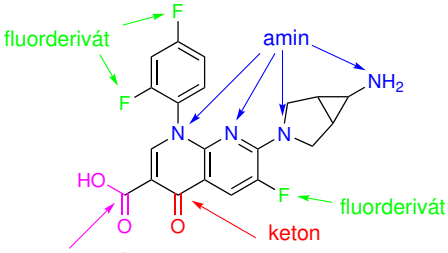
retinal
(vitamin A aldehyd)



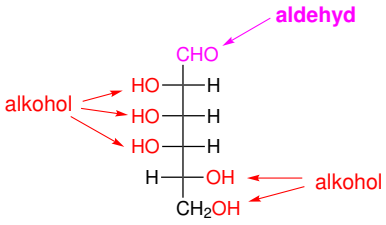
oseltamivir
(Tamiflu(R))



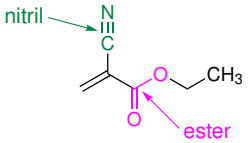
penicilin G



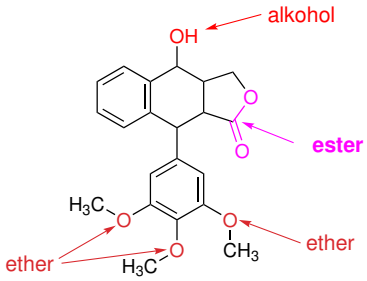
trovafloxacin
(antibiotikum)



D-talosa



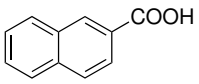
"sekundové lepidlo"



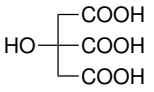
podofyllotoxin
(cytostatikum)

9. Řešení:

a)

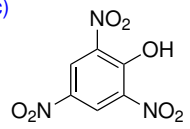


b)



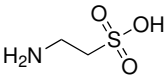
kyselina citronová

c)



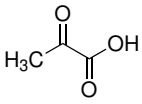
kyselina pikrová

d)



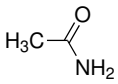
taurin

e)

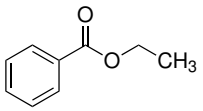


kyselina pyrohroznová

f)



g)



10. Řešení:

(a) 2-Hydroxypropanová kyselina (kyselina mléčná)

(b) 2-Hydroxybenzenkarboxylová kyselina, 2-hydroxybenzoová kyselina, *o*-hydroxybenzoová kyselina (kyselina salicylová)

(c) 2-Chlor-5-fenylcyklohexanol

(d) Prop-2-en-1-nitril (akrylonitril)

(e) 3-Methylhex-4-yn-2-on

(f) 2-Methylbuta-1,3-dien