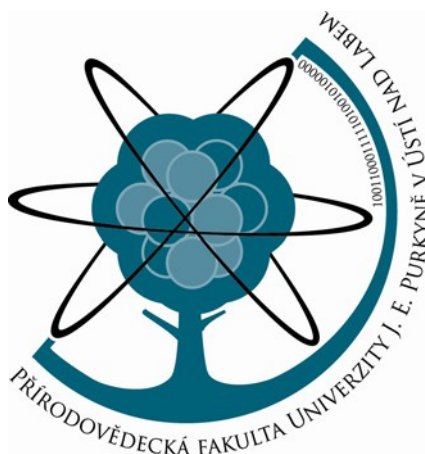


Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem
Přírodovědecká fakulta

Organická chemie

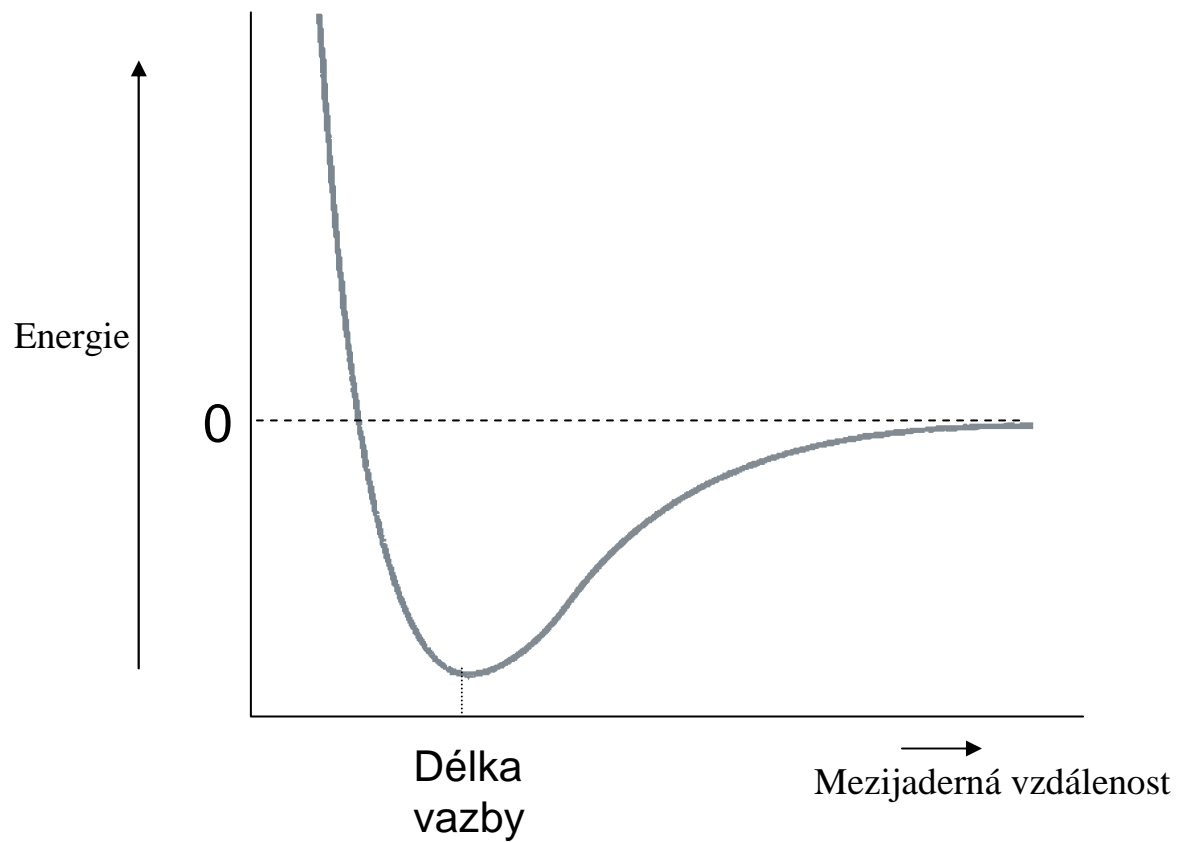


Doc. Čermák

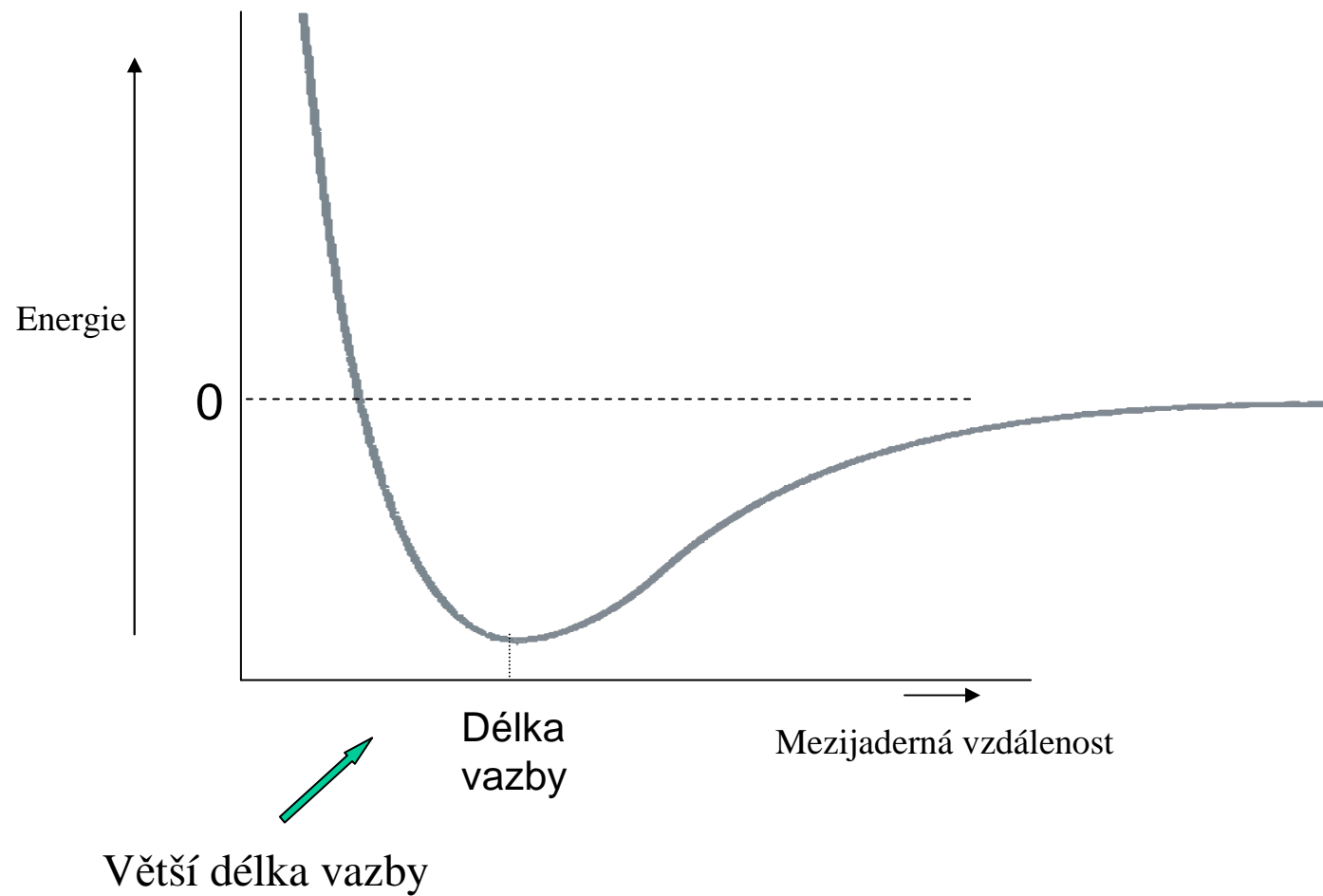
2014

Řešená cvičení

1. Překreslete obrázek závislosti energie na délce vazby pro slabší vazbu, než je znázorněna

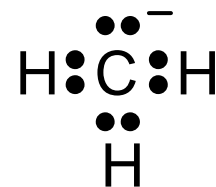
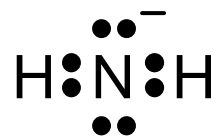
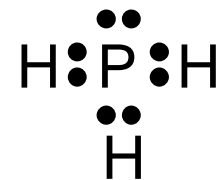
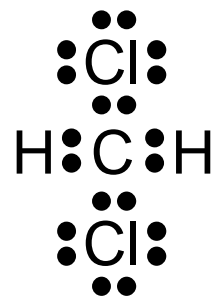
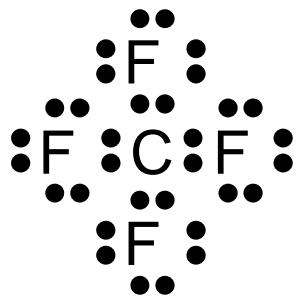


Řešení:



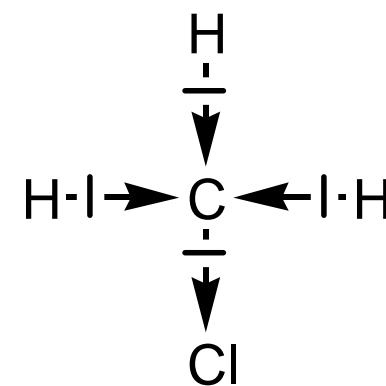
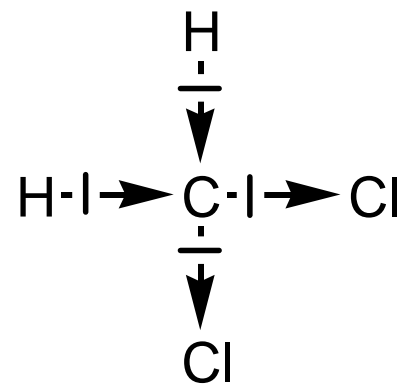
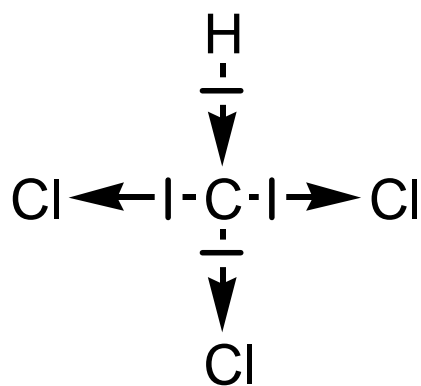
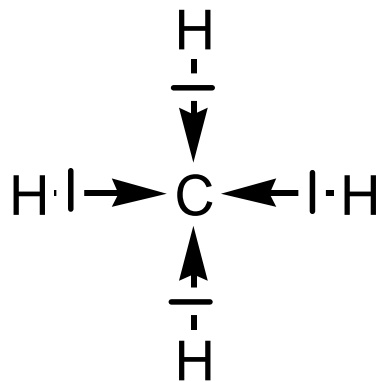
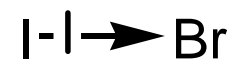
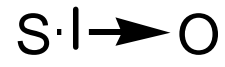
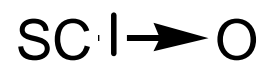
2. Nakreslete Lewisovy elektronové struktury F_2 , CF_4 , CH_2Cl_2 , PH_3 , BrI , OH^- , NH_2^- , CH_3^- .

Řešení:



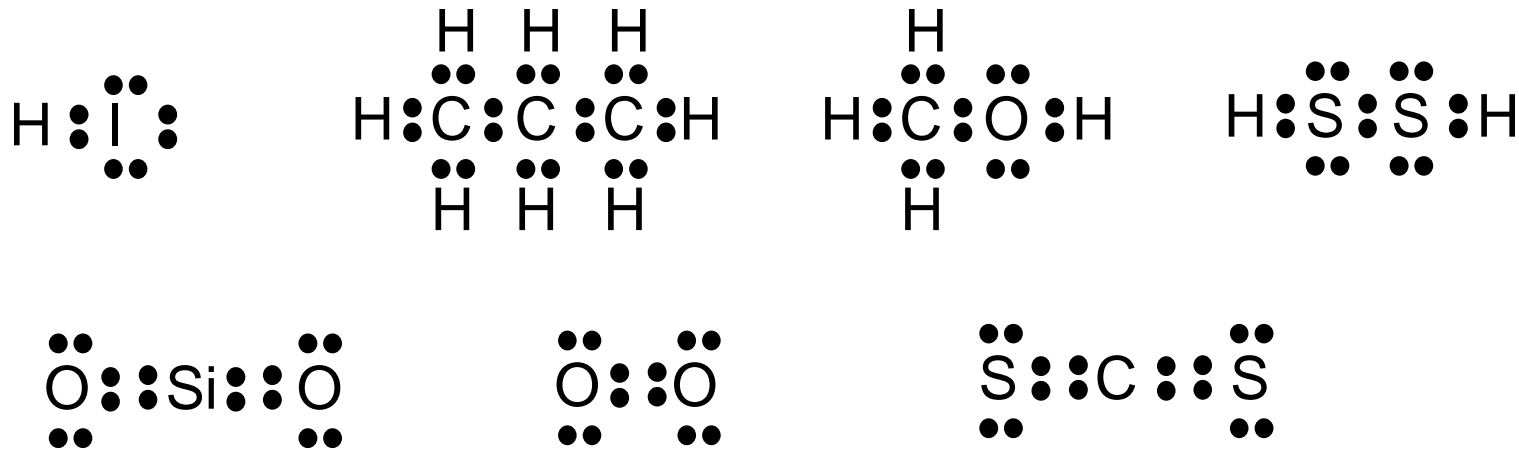
3. Dipólovými šípkami znázorněte polarizaci vazeb u H_2O , SCO , SO , IBr , CH_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl .

Řešení:



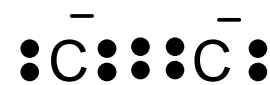
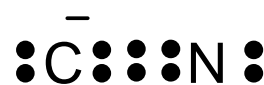
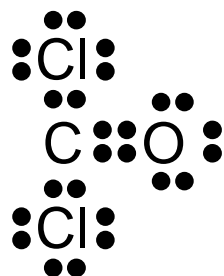
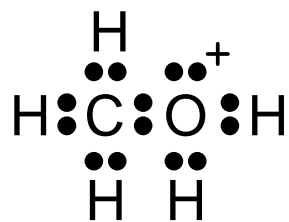
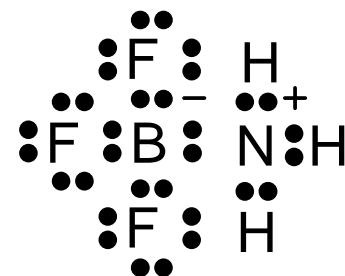
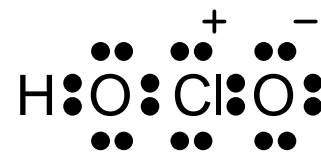
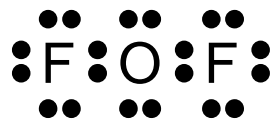
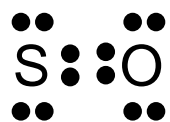
4. Nakreslete Lewisovy elektronové struktury HI, CH₃CH₂CH₃, CH₃OH, HSSH, SiO₂, O₂, CS₂.

Řešení:



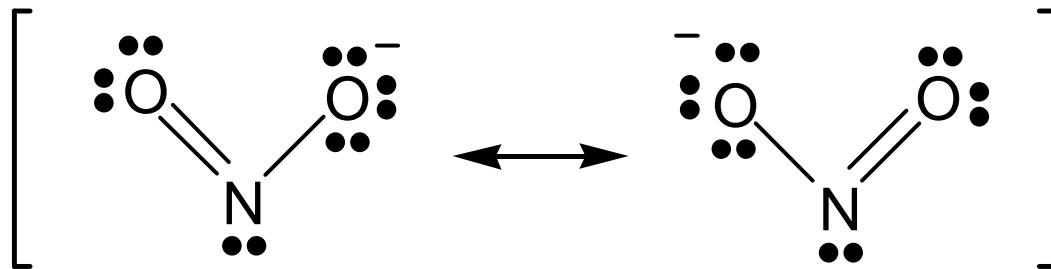
5. Nakreslete Lewisovy elektronové struktury včetně nábojů pro SO, F₂O, (FOF), HClO₂ (HOClO), BF₃NH₃ (F₃BNH₃), CH₃OH₂⁺ (H₃COH₂⁺), Cl₂C=O, CN⁻, C₂²⁻.

Řešení:



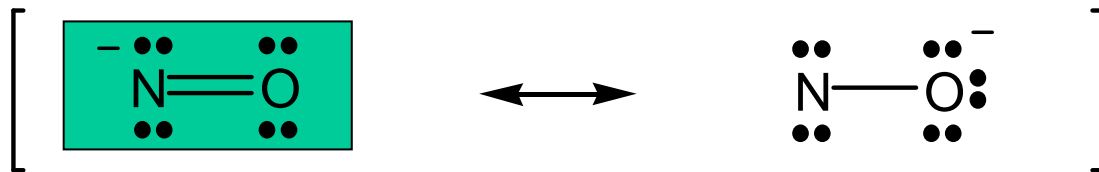
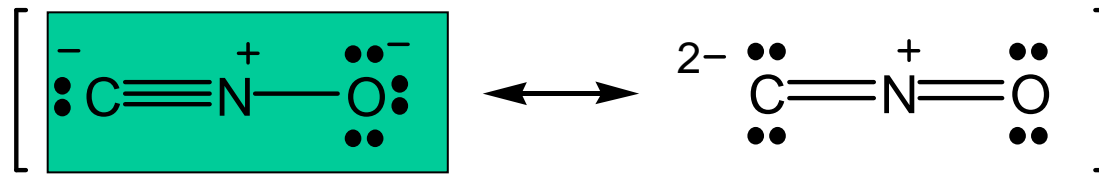
6. Nakreslete rezonanční struktury pro dusitanový ion, NO_2^- . Je molekula lineární nebo ohnutá ?

Řešení:

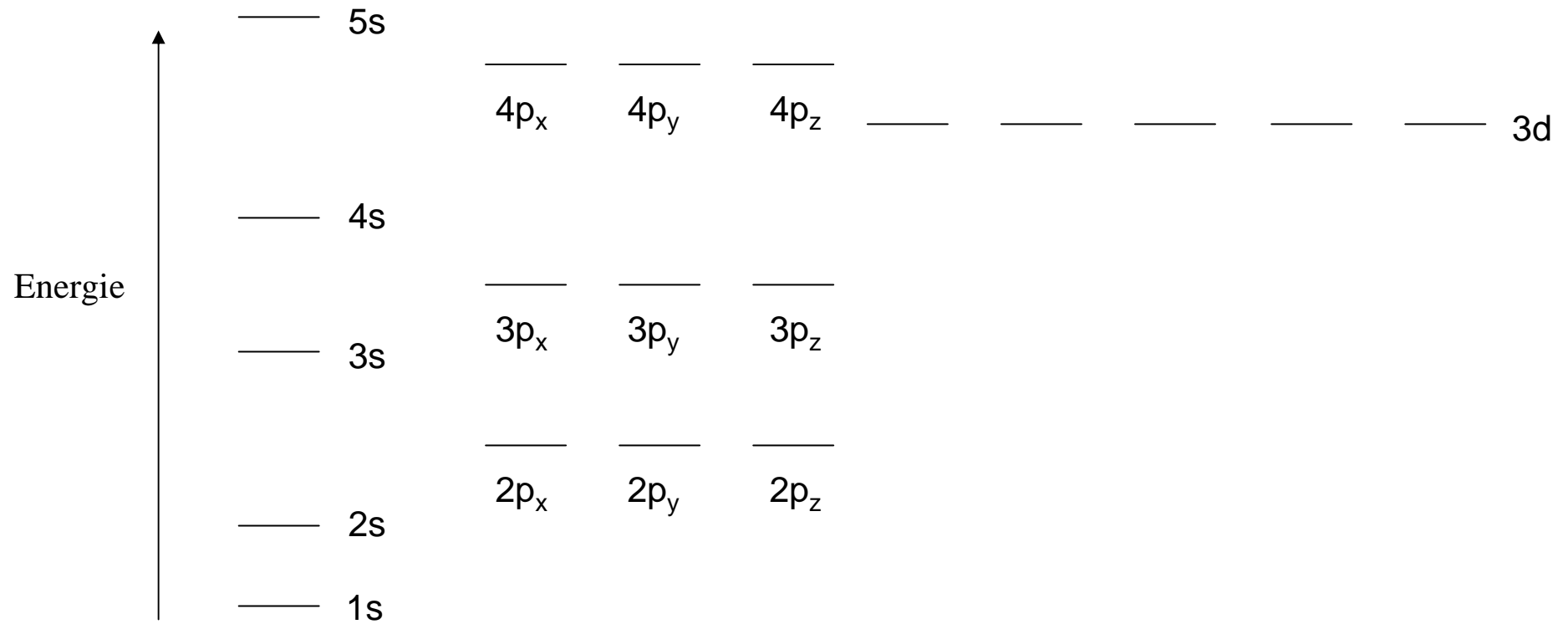


7. Nakreslete rezonanční struktury a označte nejvíce přispívající strukturu pro CNO^- a NO^- .

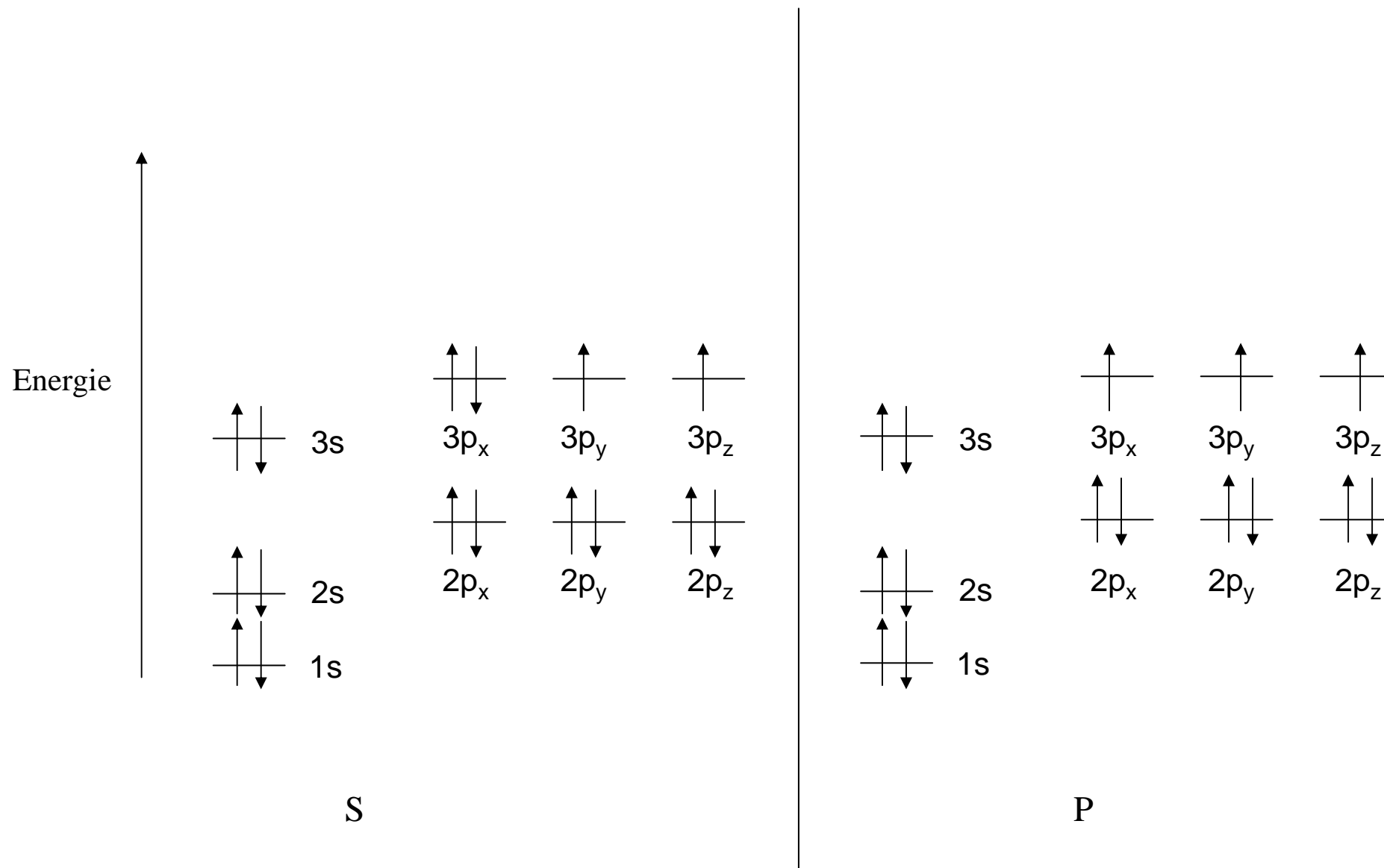
Řešení:



8. Nakreslete diagram elektronové konfigurace síry a fosforu s použitím obrázku

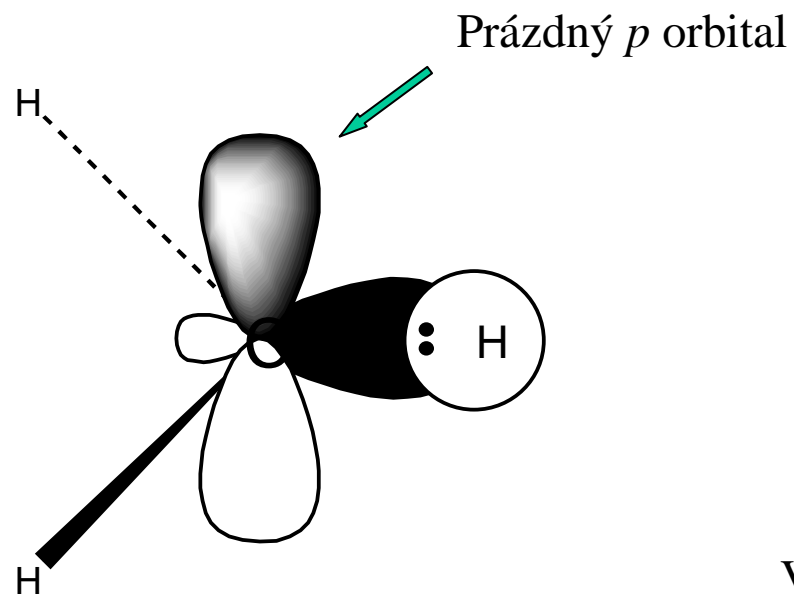


Řešení:

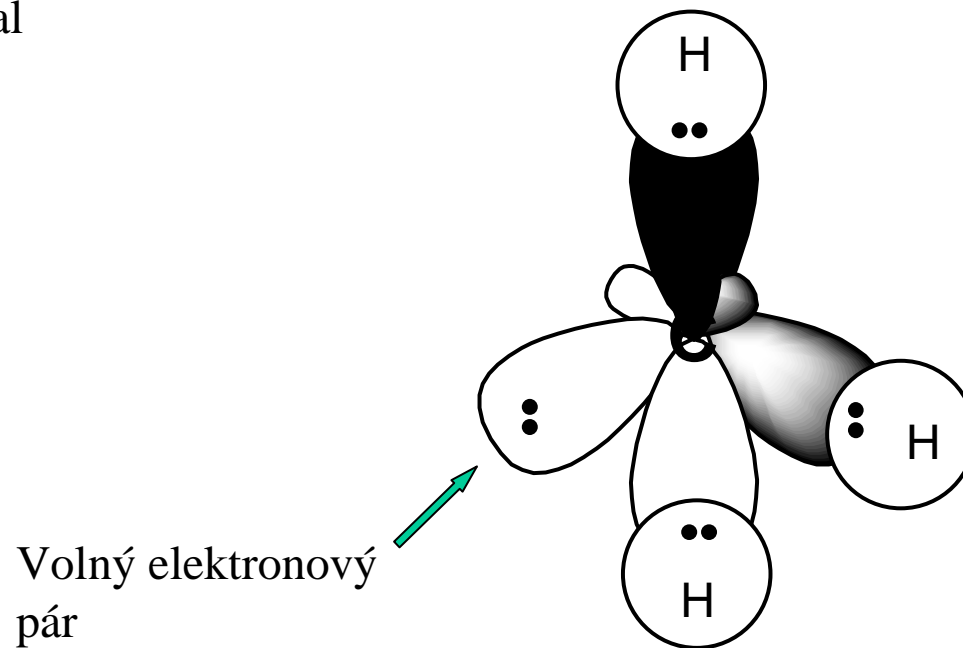


9. Nakreslete orbitaly a určete hybridizaci pro CH_3^+ a CH_3^- .

Řešení:



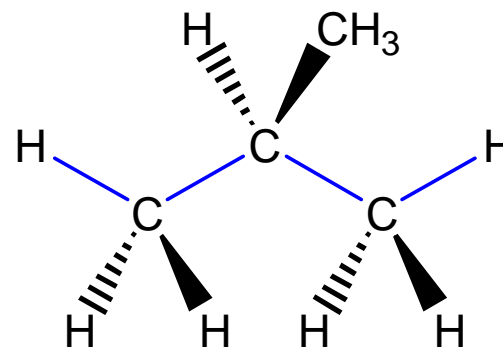
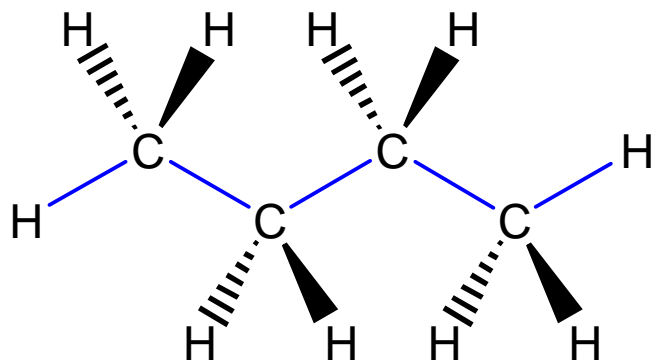
Trigonální, sp^2 hybridizovaný,
elektronově deficitní jako BH_3



Tetraedrický, sp^3 hybridizovaný,
uzavřená slupka

10. S použitím klínových vazeb nakreslete všechny konstituční izomery molekulového vzorce C_4H_{10}

Řešení:



1. Vypočtete ΔG° při 25 °C pro následující reakci. Je reakce termodynamicky proveditelná při 25 °C ? Jak se projeví vliv zvýšení teploty na ΔG° ?



Řešení:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 22,4 - (298 \cdot 0,0333) = 12,5 \text{ [kcal/mol]}$$

Reakce tedy není termodynamicky proveditelná při 25°C. Zvýšením teploty se ΔG° zmenšuje, až se dostane do negativních hodnot (pro průběh reakce příznivých). Teplota, při které k obratu dojde ($\Delta G^\circ = 0$) je $\Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 22,4 / 0,0333 = 679 \text{ K}$, tedy 406 °C.

2. Jak se sníží rychlost reakce druhého řádu $A + B \rightarrow C$ po spotřebování 50 % výchozích látek ?

Řešení:

$$r_0 = k[A][B] \quad r_{0,5} = k \cdot 0,5[A] \cdot 0,5[B] = 0,25 k[A][B]$$

Tedy $r_{0,5}/r_0 = 0,25$, rychlost reakce se sníží na čtvrtinu.

3. Vypočtete konstantu k Arrheniova vztahu při 500 °C pro následující reakci. $A = 10^{14} \text{ s}^{-1}$,
 $E_a = 58,4 \text{ kcal/mol}$, $R = 1,986 \text{ cal/K mol}$



$$\Delta H^\circ = -15,5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

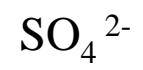
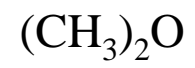
$$\Delta S^\circ = -31,3 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Řešení:

$$k = A e^{-E_a/RT} = 10^{14} \cdot e^{-58,4/1,986 \cdot 10^{-3} \cdot 773,15} = 3,03 \cdot 10^{-3} [\text{s}^{-1}]$$

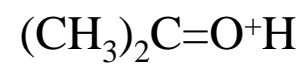
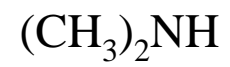
4. Napište vzorec konjugované baze každé z následujících kyselin: H_2SO_3 , HClO_3 , H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$, HSO_4^- .

Řešení:



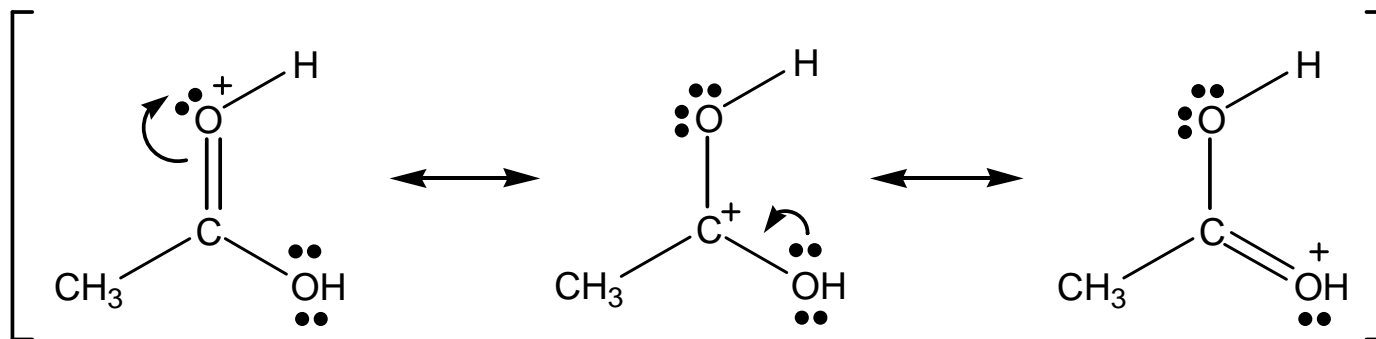
5. Napište vzorec konjugované kyseliny pro každou z následujících bazí: $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$, S^{2-} , NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$.

Řešení:

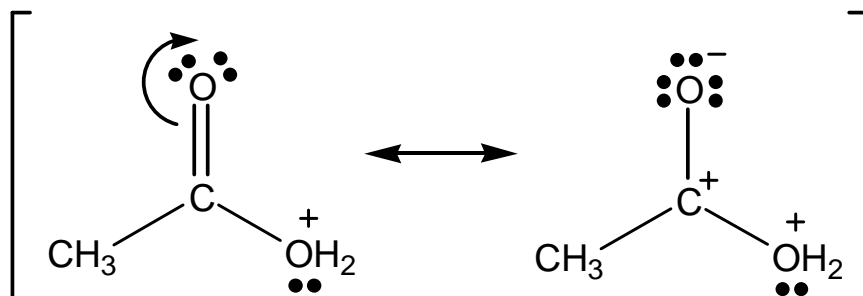


6. Nakreslete strukturu $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ iontu (náповěda: umístěte proton na jeden a pak druhý kyslík v molekule $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ a porovnejte, která struktura je lépe stabilizována rezonancí).

Řešení:



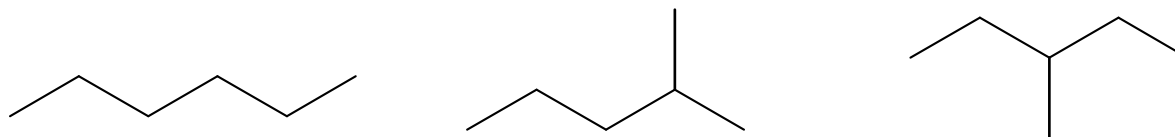
Tři rezonanční
struktury: lépe
stabilizována



Dvě rezonanční
struktury, druhá
málo přispívající –
dva kladné náboje
vedle sebe

7. A) Nakreslete struktury pěti isomerních hexanů; B) Nakreslete struktury všech možných vyšších a nižších homologů 2-methylbutanu.

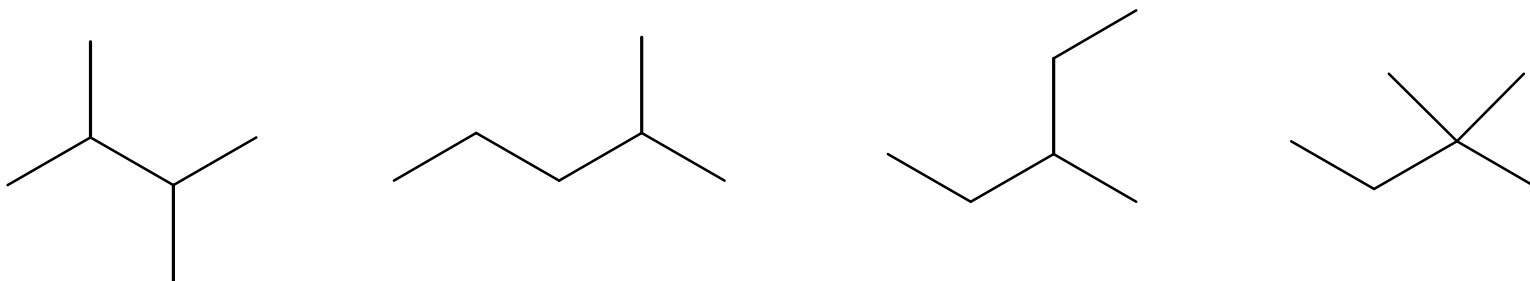
Řešení:



A)

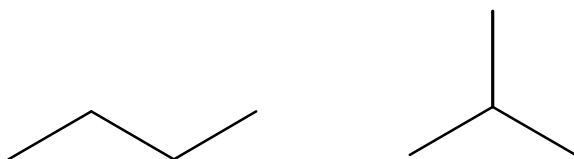


vyšší



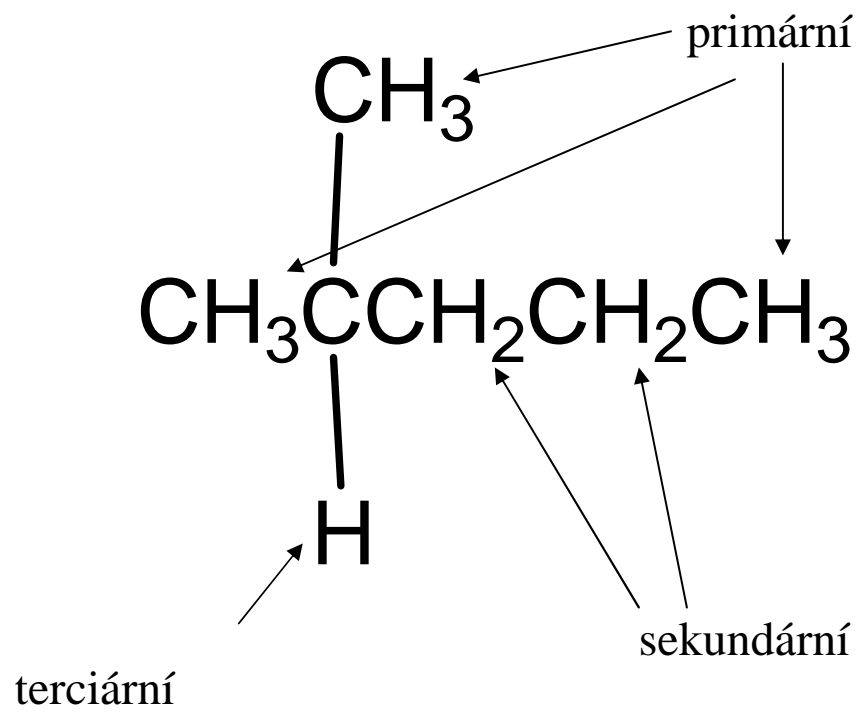
B)

nižší



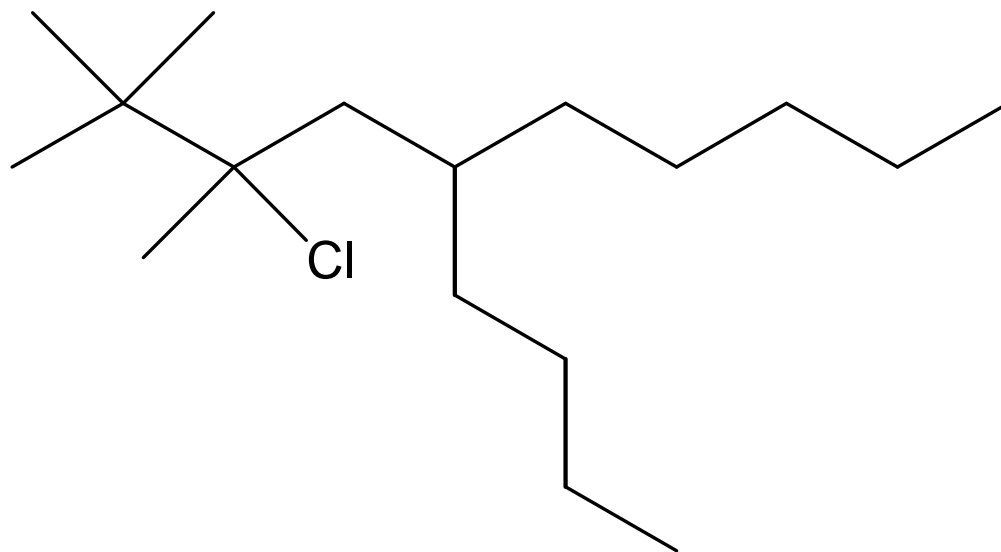
8. Označte primární, sekundární a terciární vodíky v 2-methylpentanu

Řešení:



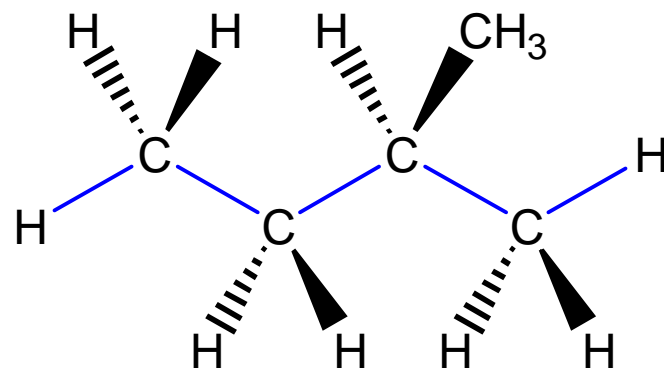
9. Nakreslete vzorec 5-butyl-3-chlor-2,2,3-trimethyldekanu.

Řešení:

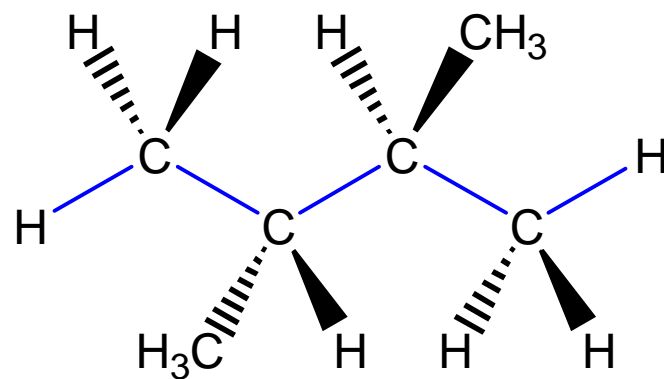


10. S použitím klínových vazeb nakreslete struktury 2-methylbutanu a 2,3-dimethylbutanu.

Řešení:



2-methylbutan



2,3-dimethylbutan

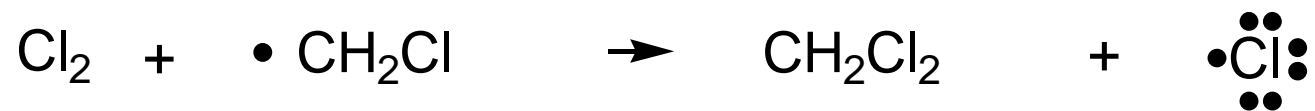
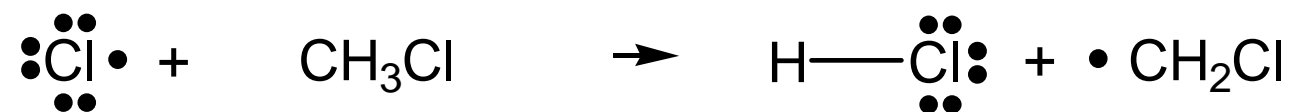
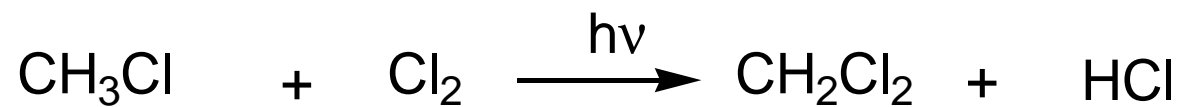
1. Která C-C vazba se bude štěpit dříve ? Vazba v ethanu nebo vazba v 2,2-dimethylpropanu ?

Řešení:

Vazba v 2,2-dimethylpropanu se bude štěpit dříve, protože vzniká jeden methylový a jeden stabilnější terciární butylový radikál, zatímco u ethanu vznikají dva methylové radikály.

2. Napište celkovou rovnici a rovnice propagačních kroků mechanismu chlorace chlormethanu na dichlormethan.

Řešení:

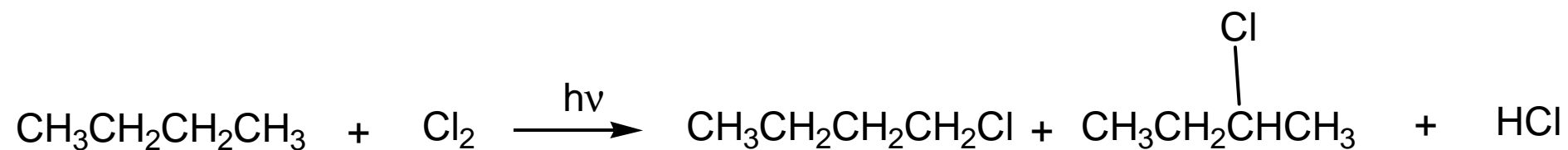


3. Jaké produkty lze očekávat při monochloraci butanu ? V jakém poměru budou vznikat při 25 °C ? Použijte tabulku:

Relativní reaktivity čtyř typů vazeb v alkanech při halogenacích

C-H vazba	F . 25 °C, plynný	Cl . 25 °C, plynný	Br . 150 °C, plynný
CH ₃ -H	0,5	0,004	0,002
RCH ₂ -H	1	1	1
R ₂ CH-H	1,2	4	80
R ₃ C-H	1,4	5	1700

Řešení:



Poměr primárního k sekundárnímu produktu se vypočte po vynásobení počtu protonů jejich relativní reaktivitou:

$$(6 \cdot 1) : (4 \cdot 4) = 6 : 16 = 3 : 8$$

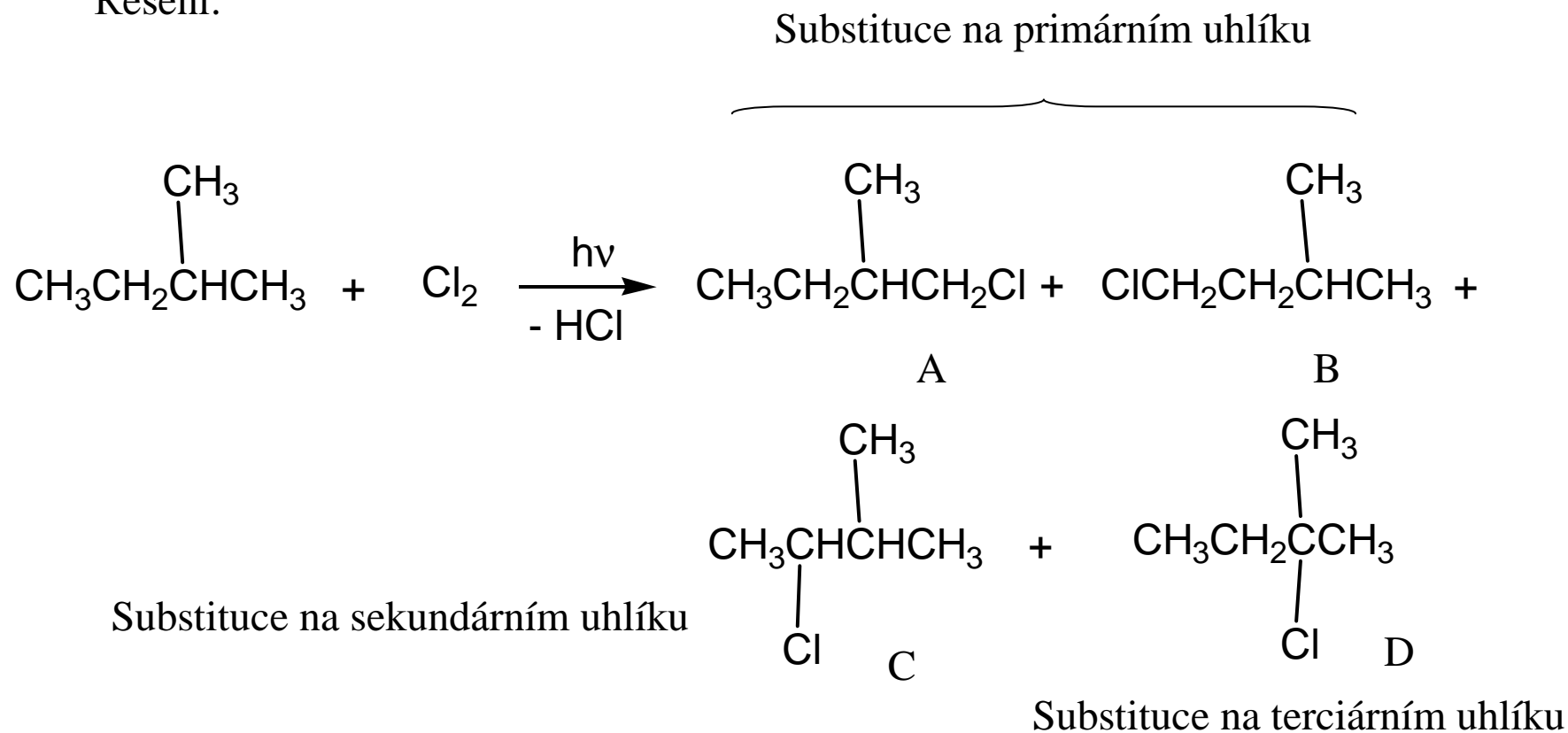
Poměr 1-chlorbutanu k 2-chlorbutanu tedy bude 3 : 8.

4. Jaké produkty vzniknou monochlorací 2-methylbutanu ? Odhadněte jejich výtěžky.
Použijte tabulku:

Relativní reaktivity čtyř typů vazeb v alkanech při halogenacích

C-H vazba	F . 25 °C, plynný	Cl . 25 °C, plynný	Br . 150 °C, plynný
CH ₃ -H	0,5	0,004	0,002
RCH ₂ -H	1	1	1
R ₂ CH-H	1,2	4	80
R ₃ C-H	1,4	5	1700

Řešení:



Poměr produktů se vypočte po vynásobení počtu protonů jejich relativní reaktivitou: $A : B : C : D = (6 \cdot 1) : (3 \cdot 1) : (2 \cdot 4) : (1 \cdot 5) = 6 : 3 : 8 : 5$

Výtěžky jednotlivých produktů tedy budou:

$$A: 6/(6 + 3 + 8 + 5) = 0,27 \text{ (27 \%)}$$

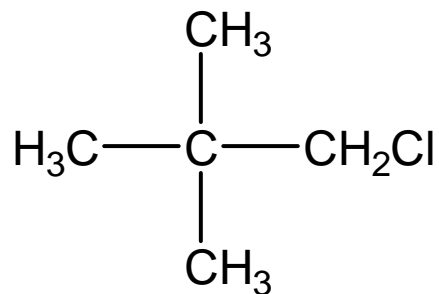
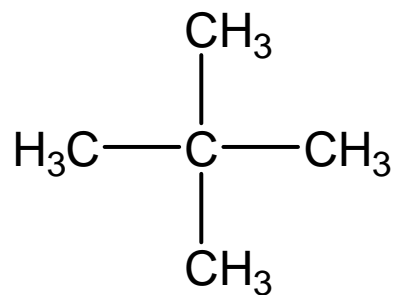
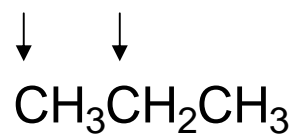
$$B: 6/(6 + 3 + 8 + 5) = 0,14 \text{ (14 \%)}$$

$$C: 8/(6 + 3 + 8 + 5) = 0,36 \text{ (36 \%)}$$

$$D: 5/(6 + 3 + 8 + 5) = 0,23 \text{ (23 \%)}$$

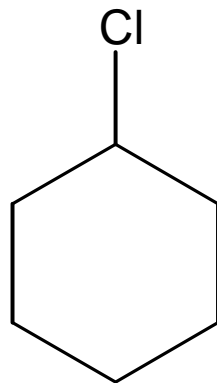
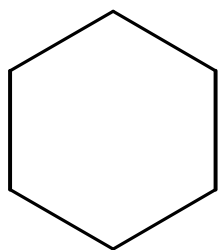
5. Která z následujících sloučenin poskytne produkt monochlorace s dobrou selektivitou:
propan, 2,2-dimethylpropan, cyklohexan, methylcyklohexan ?

Řešení:

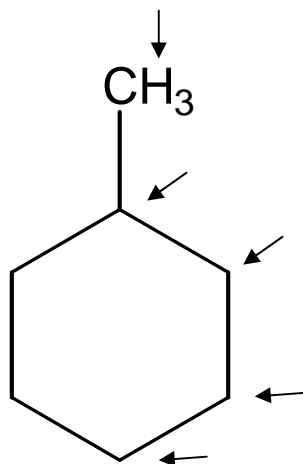


Směs dvou produktů

Jediný možný produkt



Jediný možný produkt



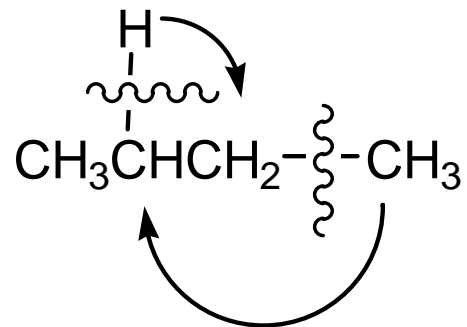
Směs více produktů

6. S použitím dat v tabulce spočítejte ΔH° hypotetické přeměny butanu na 2-methylpropan (počítejte $DH^\circ = 89$ kcal/mol pro vazbu methyl-propyl v butanu).

Disociační energie různých vazeb v alkanech [kcal/mol]

Sloučenina	$D H^\circ$	Sloučenina	$D H^\circ$
$\text{CH}_3 - \text{H}$	105	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	90
$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{H}$	101	$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CH}_3$	89
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{H}$	101	$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CH}_3\text{CH}_2$	88
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 - \text{H}$	101	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_3$	88
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{H}$	98,5	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_3$	87
$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{H}$	96,5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	85,5
		$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$	78,5

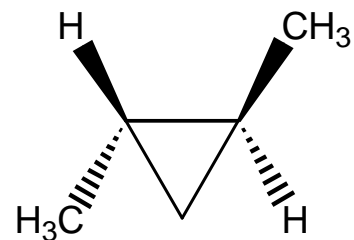
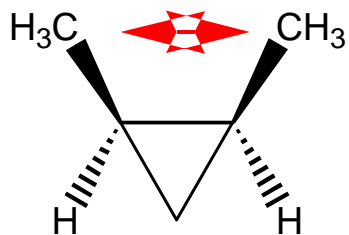
Řešení:



$\Delta H^\circ = \text{suma disociačních energií vazeb zaniklých} - \text{suma disociačních energií vazeb vzniklých} = (98,5 + 89) - (88 + 101) = -1,5 \text{ kcal/mol.}$

1. *Trans*-1,2-dimethylcyklopropan je stabilnější než *cis*-1,2-dimethylcyklopropan. Proč ?
Nakreslete strukturu, abyste ilustrovali vaši odpověď. Který izomer poskytne spálením více tepla ?

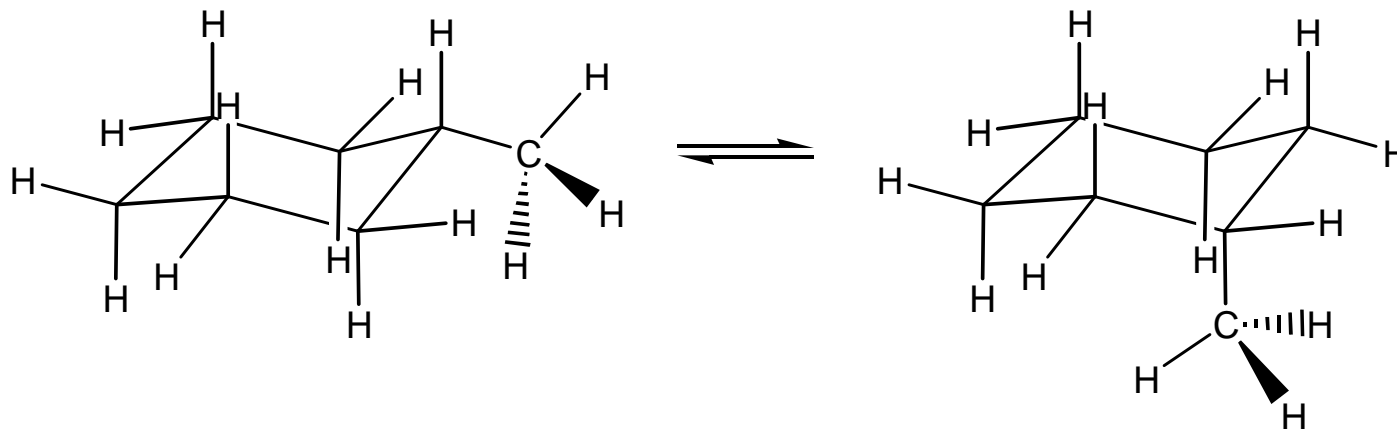
Řešení:



Cis-izomer méně stabilní kvůli sterické zábraně mezi methylovými skupinami. Nižší stabilita, tedy vyšší obsah energie znamená větší spalovací teplo.

2. Vypočtete rovnovážnou konstantu K , pro konformační rovnováhu methylcyklohexanu při 25 °C z hodnoty $\Delta G^\circ = 1,7$ kcal/mol. Jak dobře souhlasí výsledek s poměrem konformerů 95 : 5 uvedeným v přednášce ? ($R = 1,986$ cal/K mol)

Řešení:



Stabilnější, majoritní,
žádné 1,3 interakce

95

:

5

Méně stabilní, minoritní,
1,3-diaxiální interakce

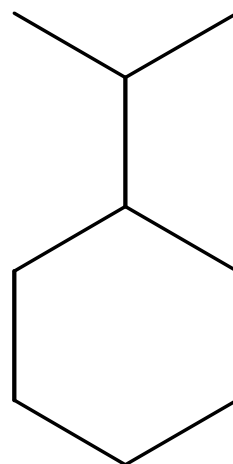
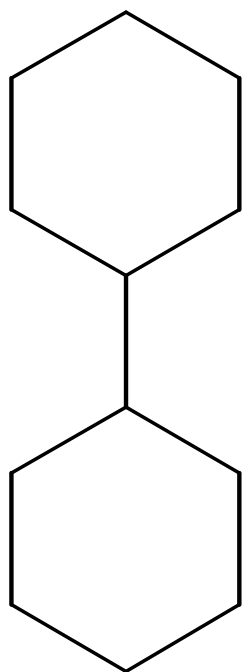
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -1,986 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 \cdot \ln K = -0,5921 \ln K$$

$$K = e^{(-\Delta G^\circ / 0,5921)} = e^{(-1,7 / 0,5921)} = 0,0566$$

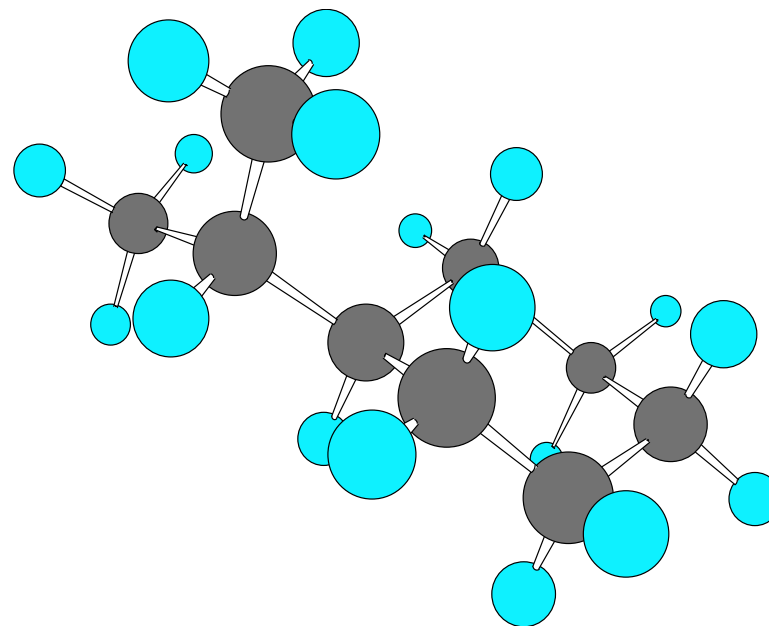
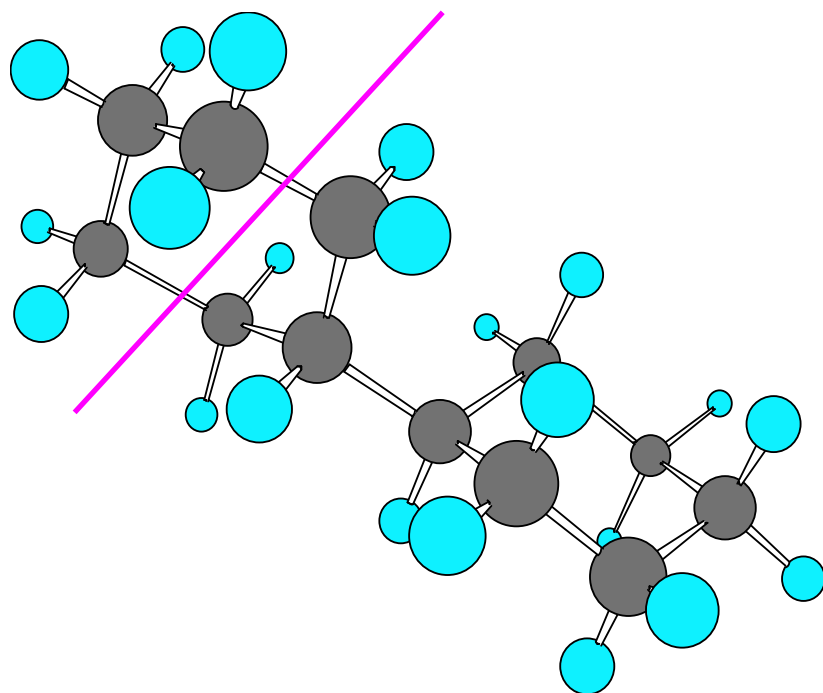
Rovnovážná konstanta vypočtená z uvedeného poměru izomerů:

$$K = 5/95 = 0,0526$$

3. ΔG° pro přeměnu ekvatoriálního na axiální konformer cyklohexylcyklohexanu je stejná, jako hodnota pro (1-methylethyl)cyklohexan, 2,20 kcal/mol. Jak je to možné, když cyklohexyl má dvakrát tolik uhlíků a měl by být větší ?



Řešení:



Jak vyplývá z molekulárních modelů, cyklohexyl je vlastně cyklickým analogem 1-methylethylu (isopropylu), ve kterém jsou dvě původní methylové skupiny spojeny $-(\text{CH}_2)_3-$ řetězcem. Proto může cyklohexyl zaujmout konformaci velmi podobnou konformaci isopropylu, přestože je zdánlivě podstatně větší.

4. S použitím tabulky vypočtete ΔG° pro konformační rovnováhu v

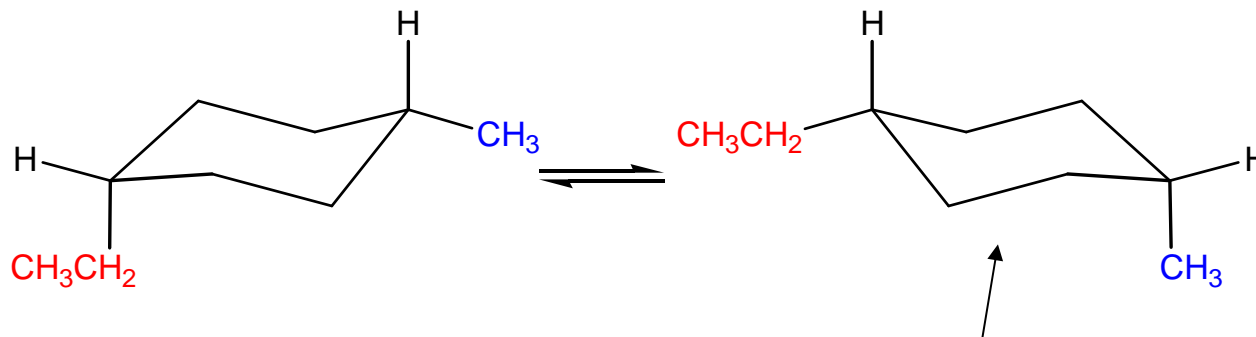
a) *cis*-1-ethyl-4-methylcyklohexanu

b) *trans*-1-ethyl-4-methylcyklohexanu.

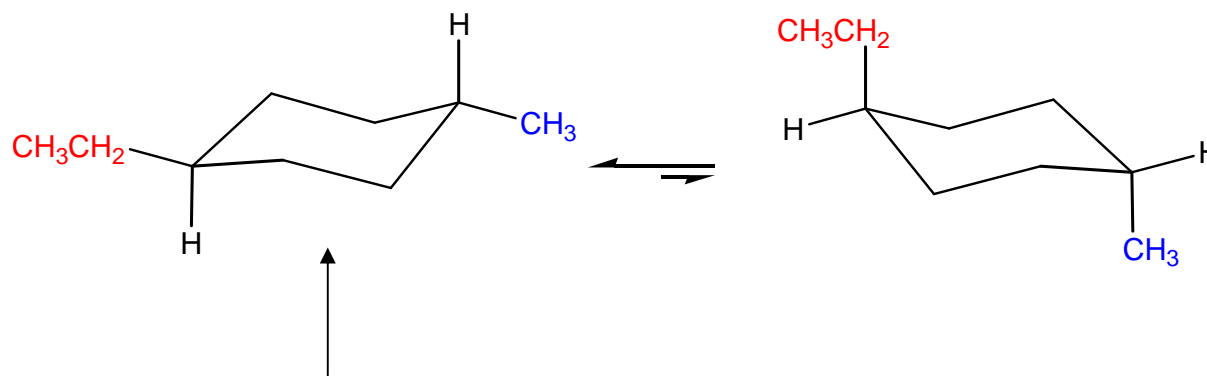
Rozdíly volné energie ekvatoriálních konformerů proti axiálním při různých substituentech [kcal/mol]

Substituent	ΔG°	Substituent	ΔG°
H	0	F	0,25
CH ₃	1,70	Cl	0,52
CH ₃ CH ₂	1,75	Br	0,55
(CH ₃) ₂ CH	2,20	I	0,46
(CH ₃) ₃ C	~5	HO	0,94
HOC=O	1,41	CH ₃ O	0,75
CH ₃ OC=O	1,29	H ₂ N	1,4

Řešení:



Tento konformer stabilnější o $1,75 - 1,70 = 0,05$ kcal/mol (jen mírně větší ethylová skupina ekvatoriální)



Tento diekvatoriální konformer stabilnější o $1,75 + 1,70 = 3,45$ kcal/mol

5. Nakreslete obě židličkové konformace pro následující izomery:

a) *cis*-1,2-dimethylcyklohexan

b) *trans*-1,2-dimethylcyklohexan

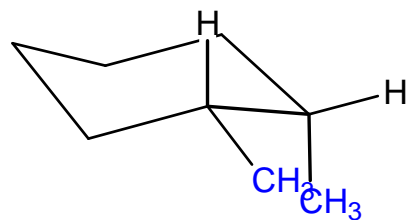
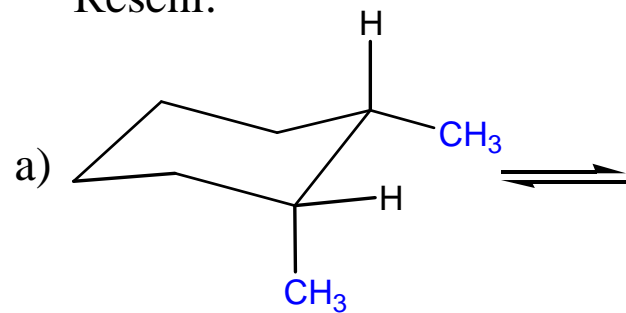
c) *cis*-1,3-dimethylcyklohexan

d) *trans*-1,3-dimethylcyklohexan.

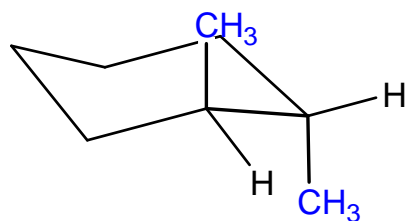
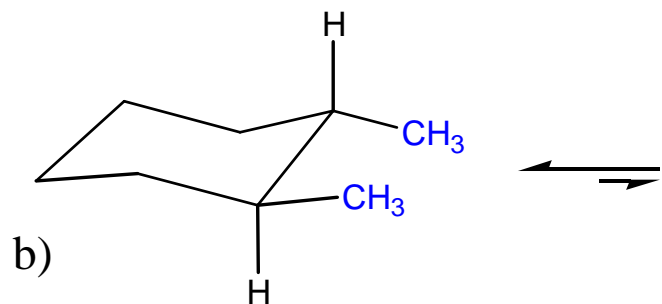
Které z konformerů jedné látky mají stejný počet ekvatoriálních a axiálních skupin ?

Které z ostatních konformerů budou preferovány ?

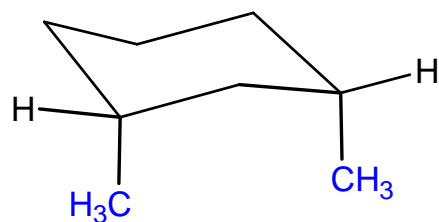
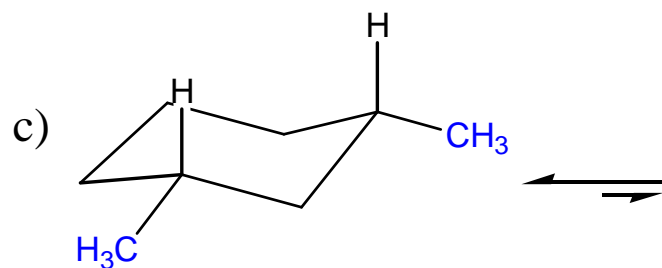
Řešení:



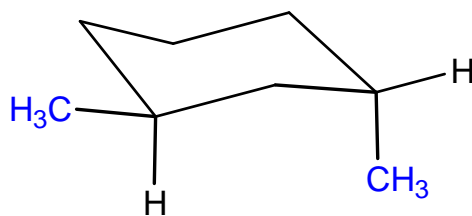
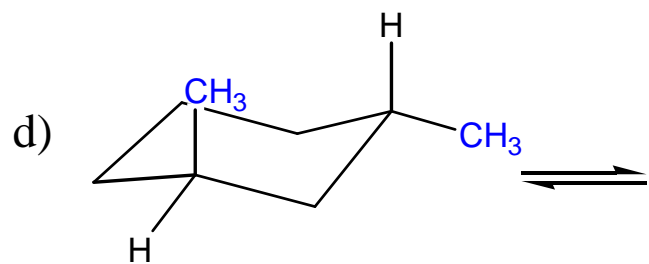
Oba axiálně-ekvatoriální



Diekvatoriální stabilnější

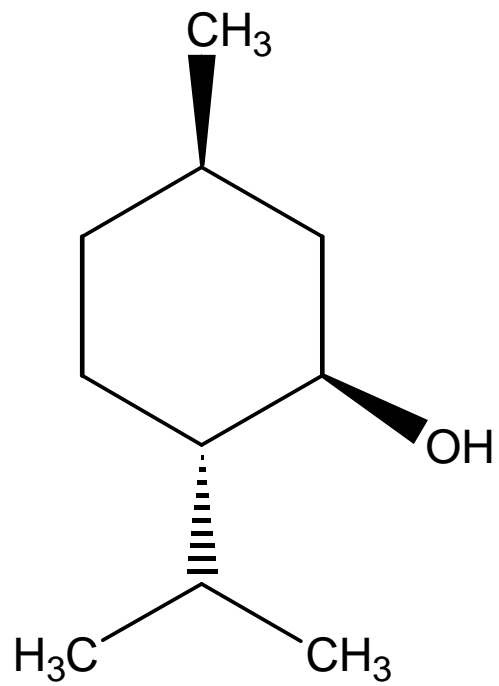


Diekvatoriální stabilnější

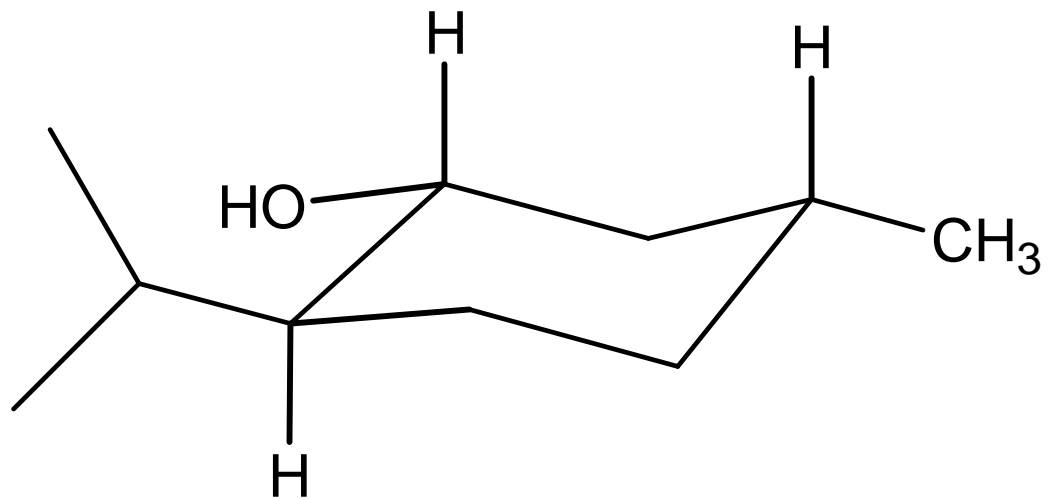


Oba axiálně-ekvatoriální

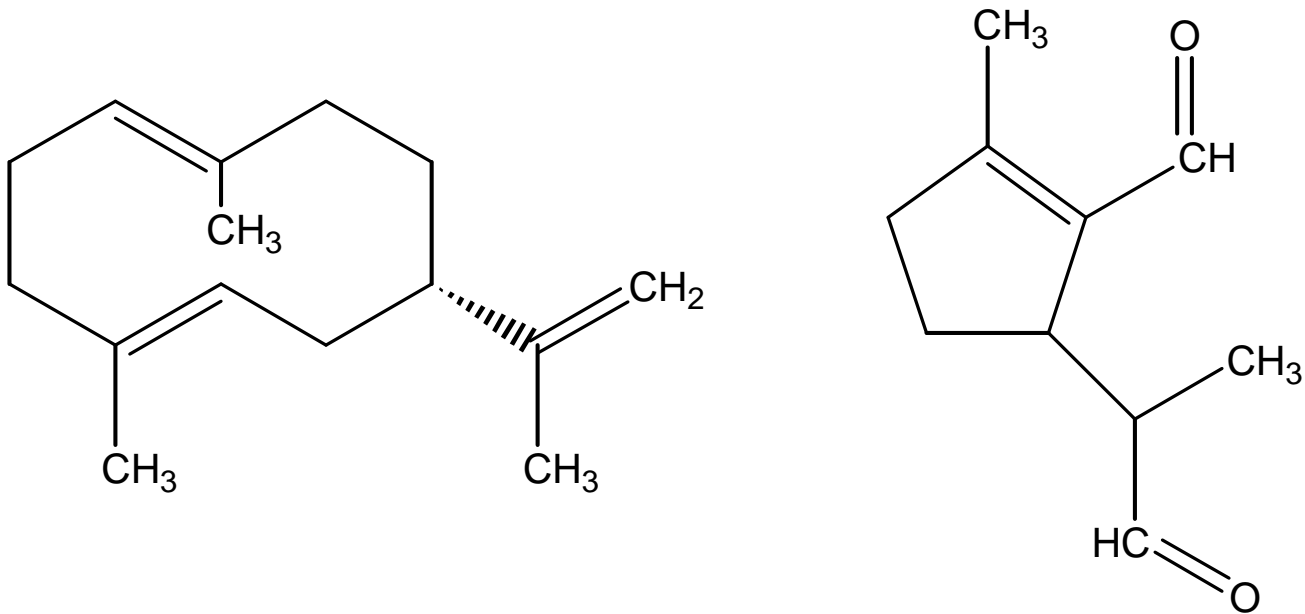
6. Nakreslete stabilnější z židličkových konformací mentholu:



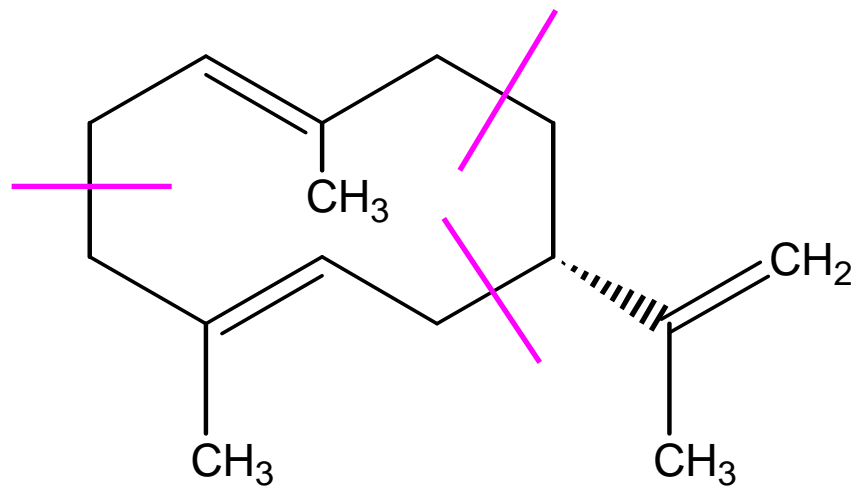
Řešení:



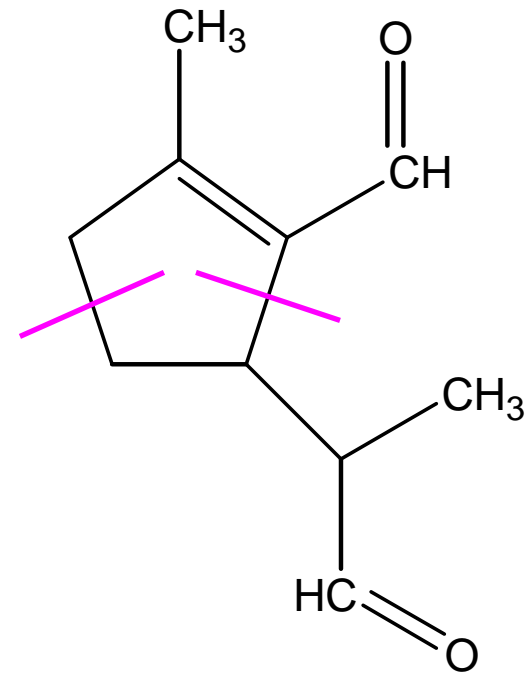
7. Najděte terpenové jednotky ve dvou následujících látkách a označte, jedná-li se o monoterpeny, seskviterpeny nebo diterpeny.



Řešení:



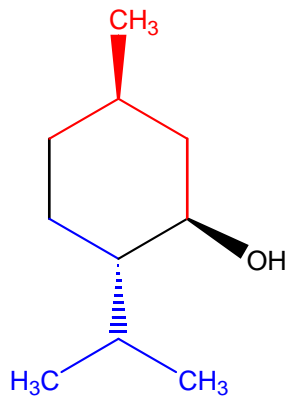
seskviterpen



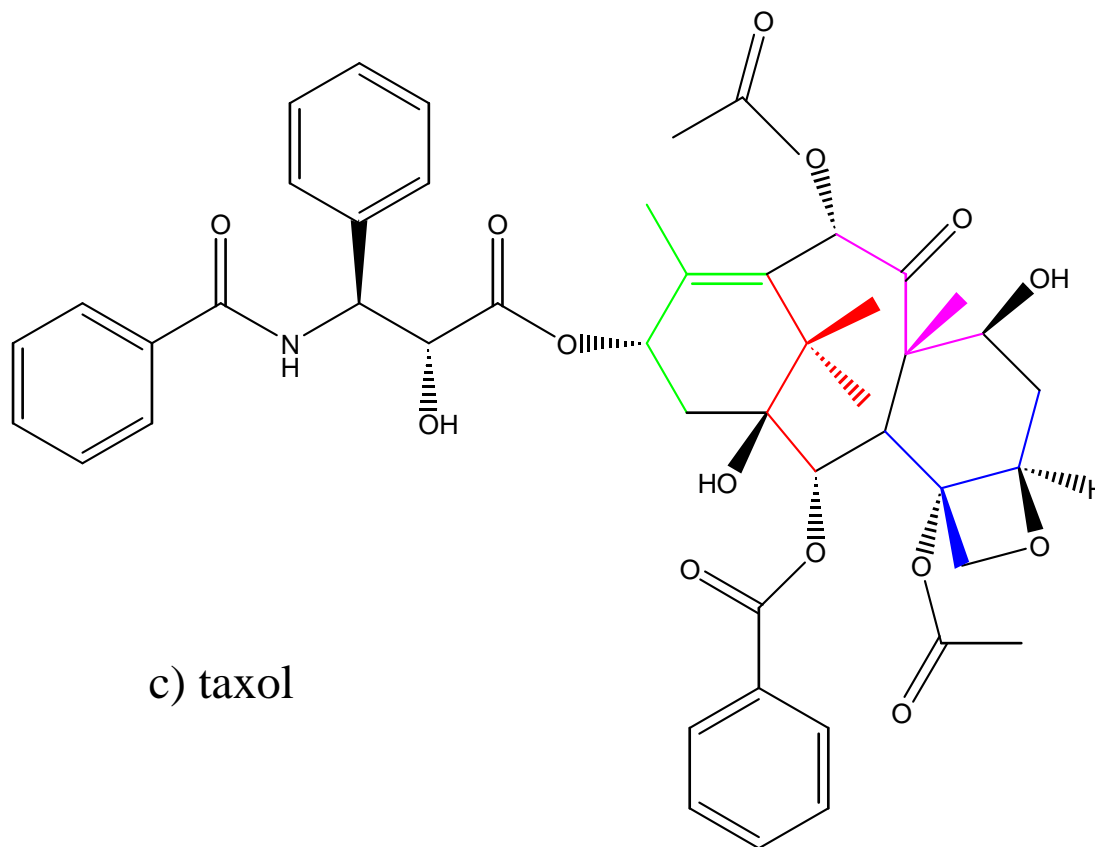
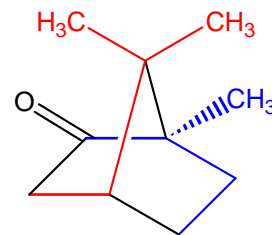
monoterpen

8. Najděte funkční skupiny v následujících látkách:

a) menthol



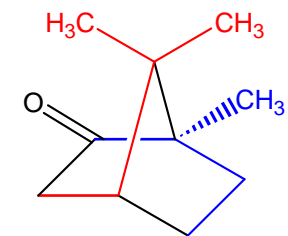
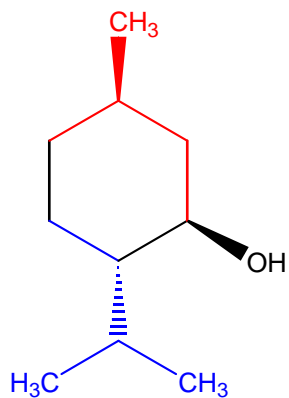
b) kafr



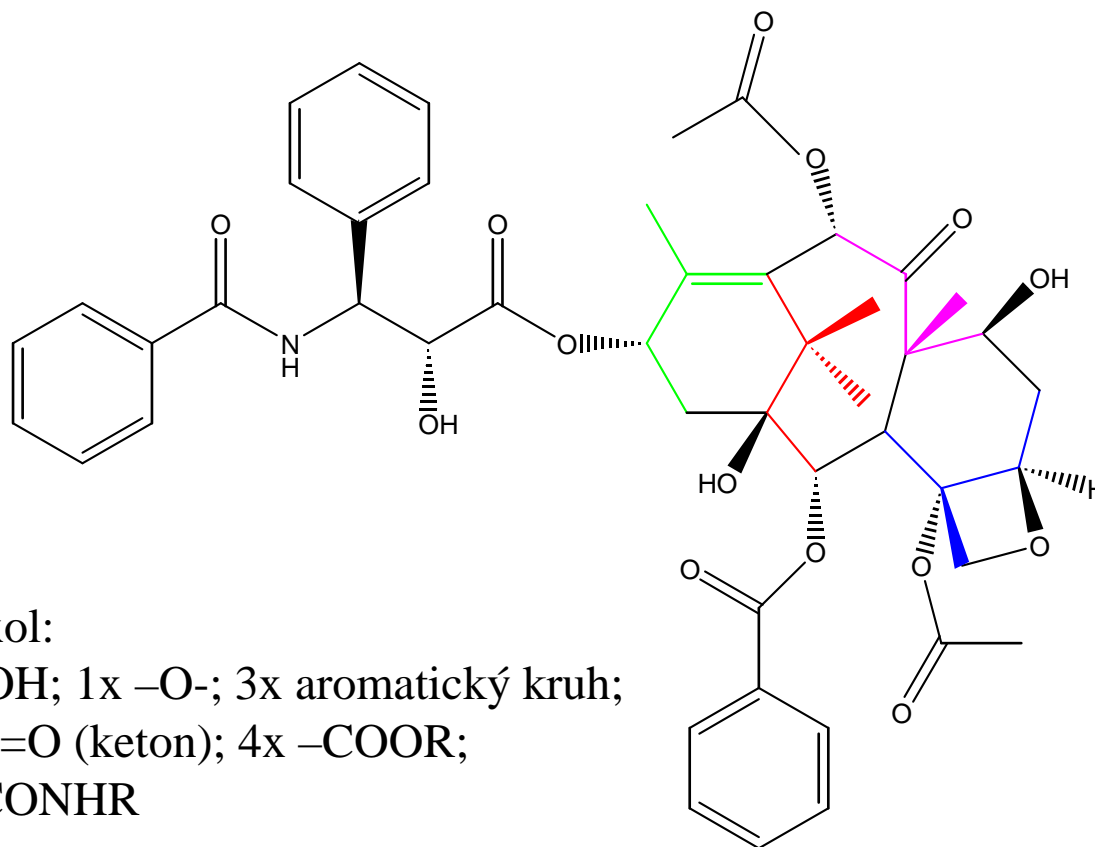
c) taxol

Řešení:

a) menthol:
1x -OH



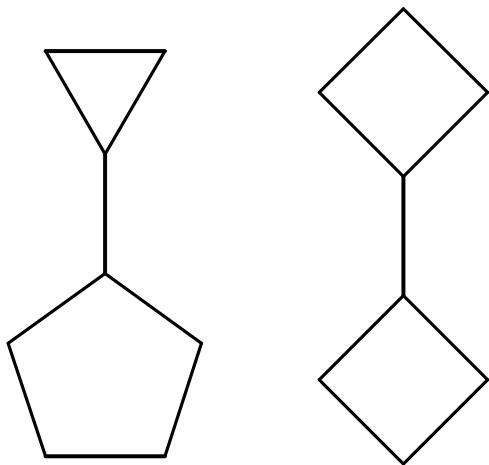
b) kafr: 1x C=O (keton)



c) taxol:
3x -OH; 1x -O-; 3x aromatický kruh;
1x C=O (keton); 4x -COOR;
1x -CONHR

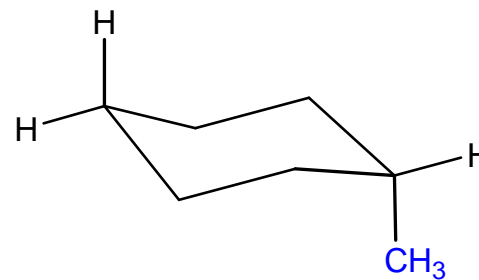
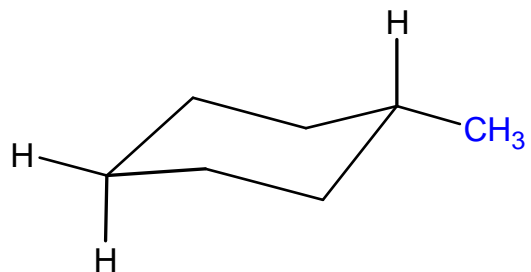
1. Jsou cyklopropylcyklopentan a cyklobutylcyklobutan izomery ?

Řešení:



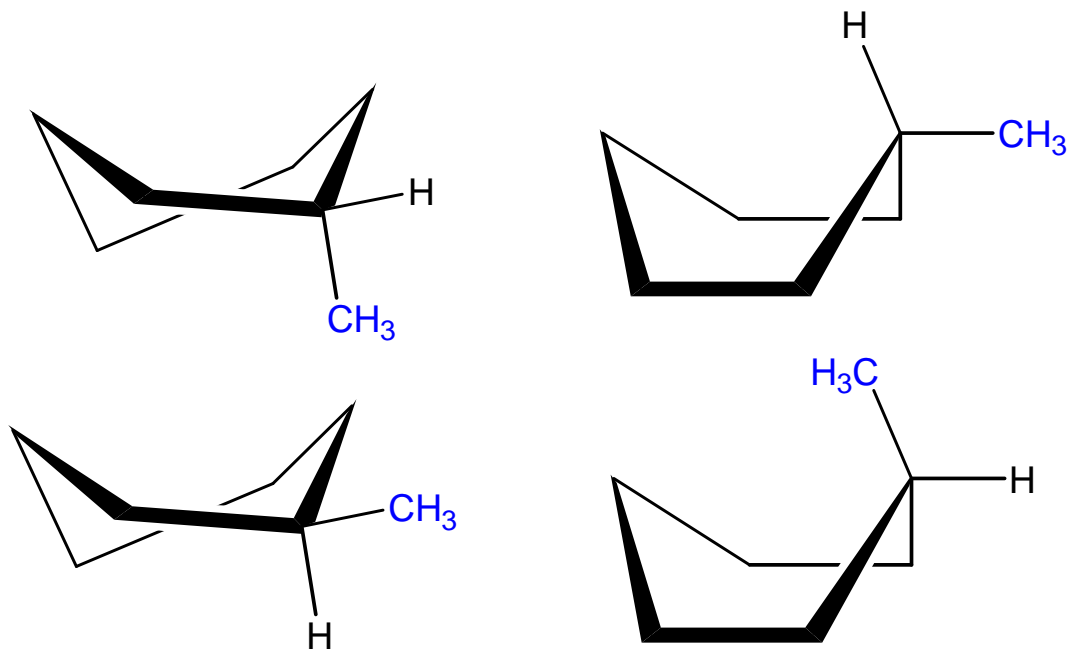
Oba uhlovodíky mají molekulový vzorec C_8H_{14} , jsou to tedy konstituční izomery.

2. Nakreslete ještě další stereoizomery methylcyklohexanu, jiné než zde uvedené.

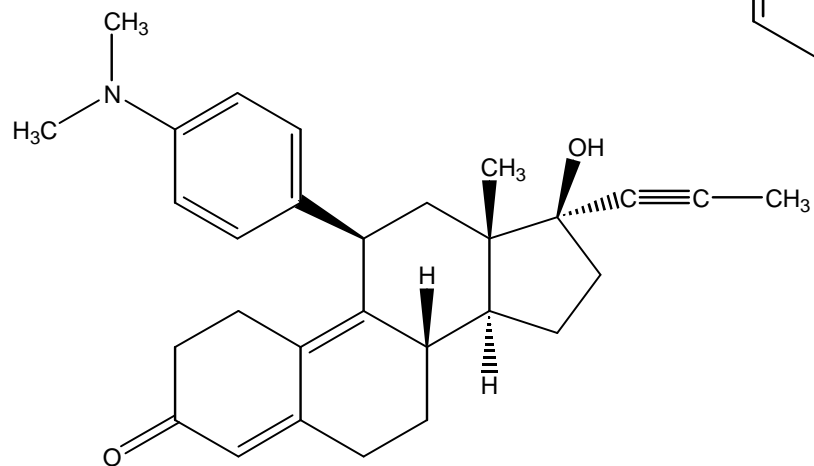
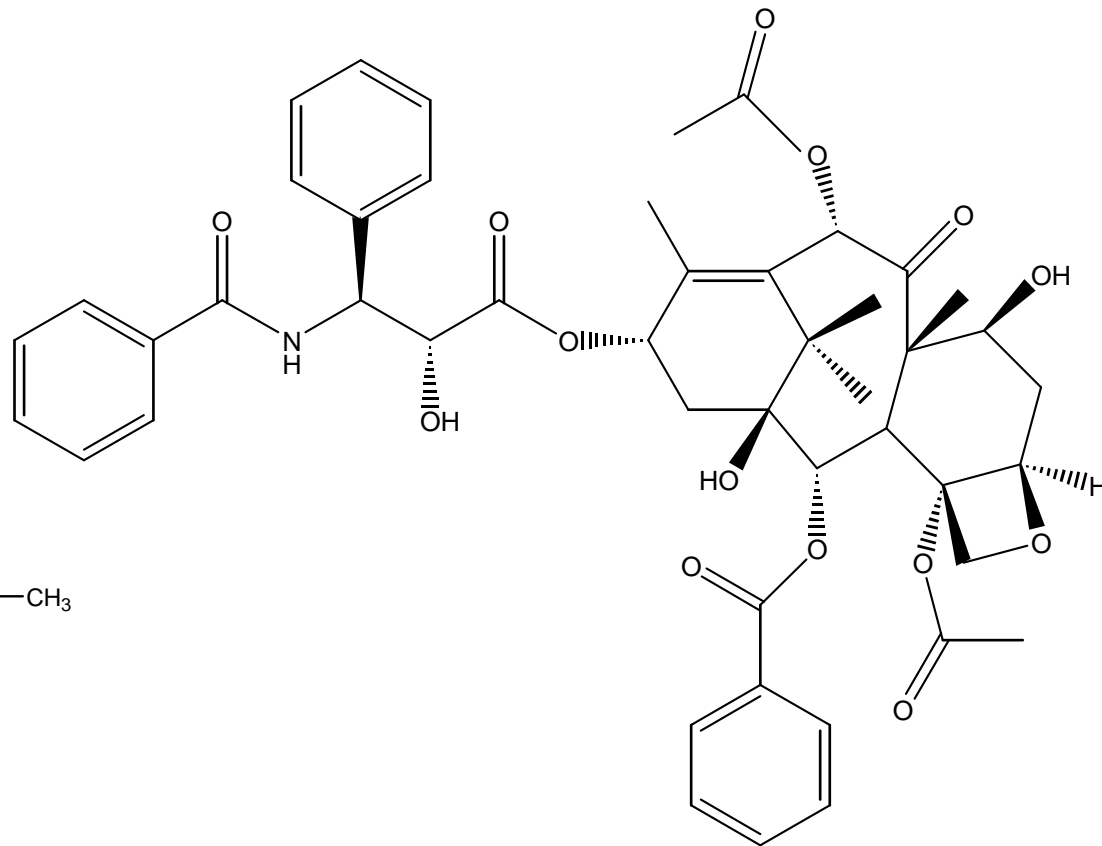
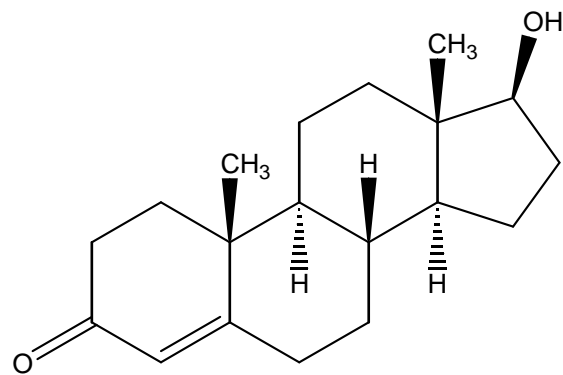
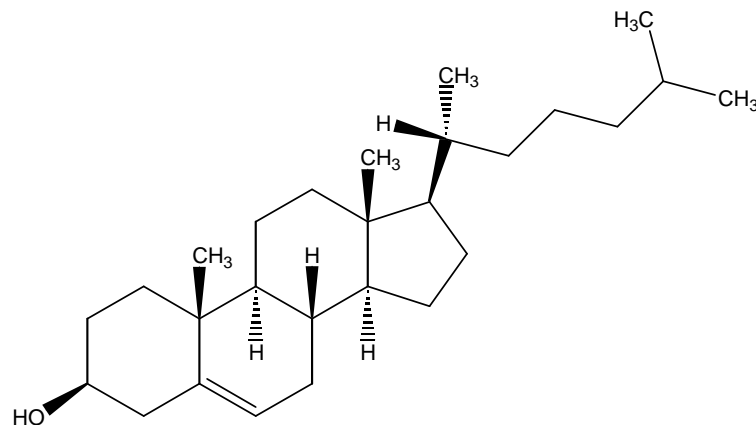
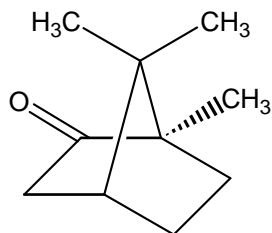
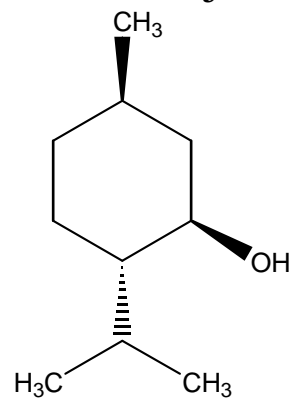


Řešení:

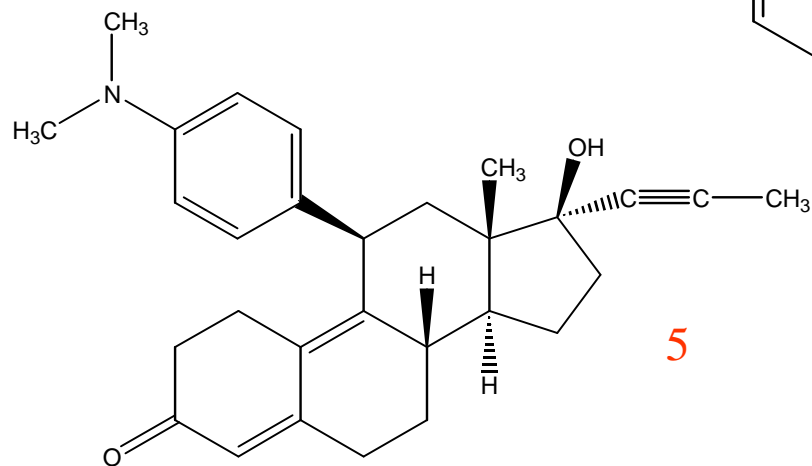
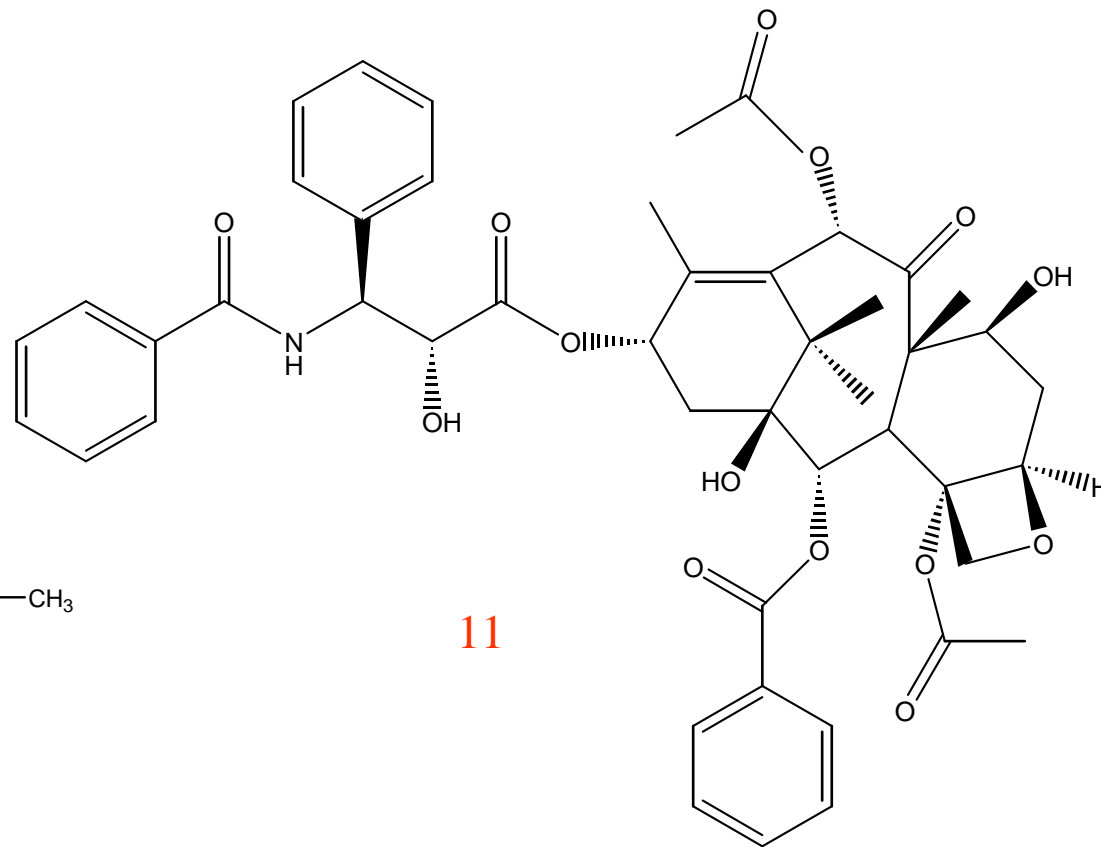
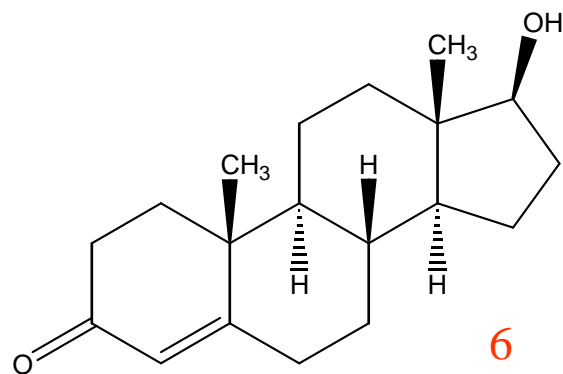
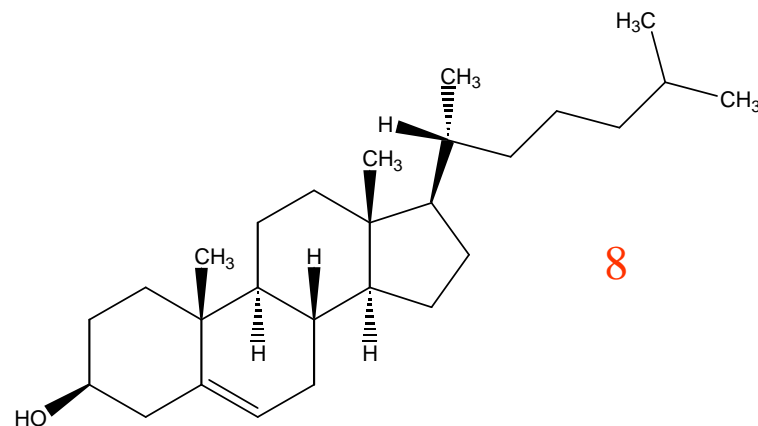
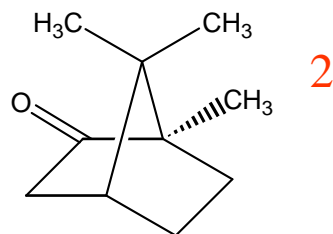
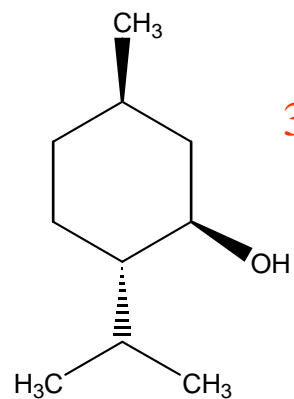
Existuje řada dalších stereoizomerů odvozených od vaničkové a zkřížené vaničkové konformace, např.



3. Které z uvedených přírodních látek probíraných v přednáškách jsou chirální ?
 Kolik mají každá stereocenter ?

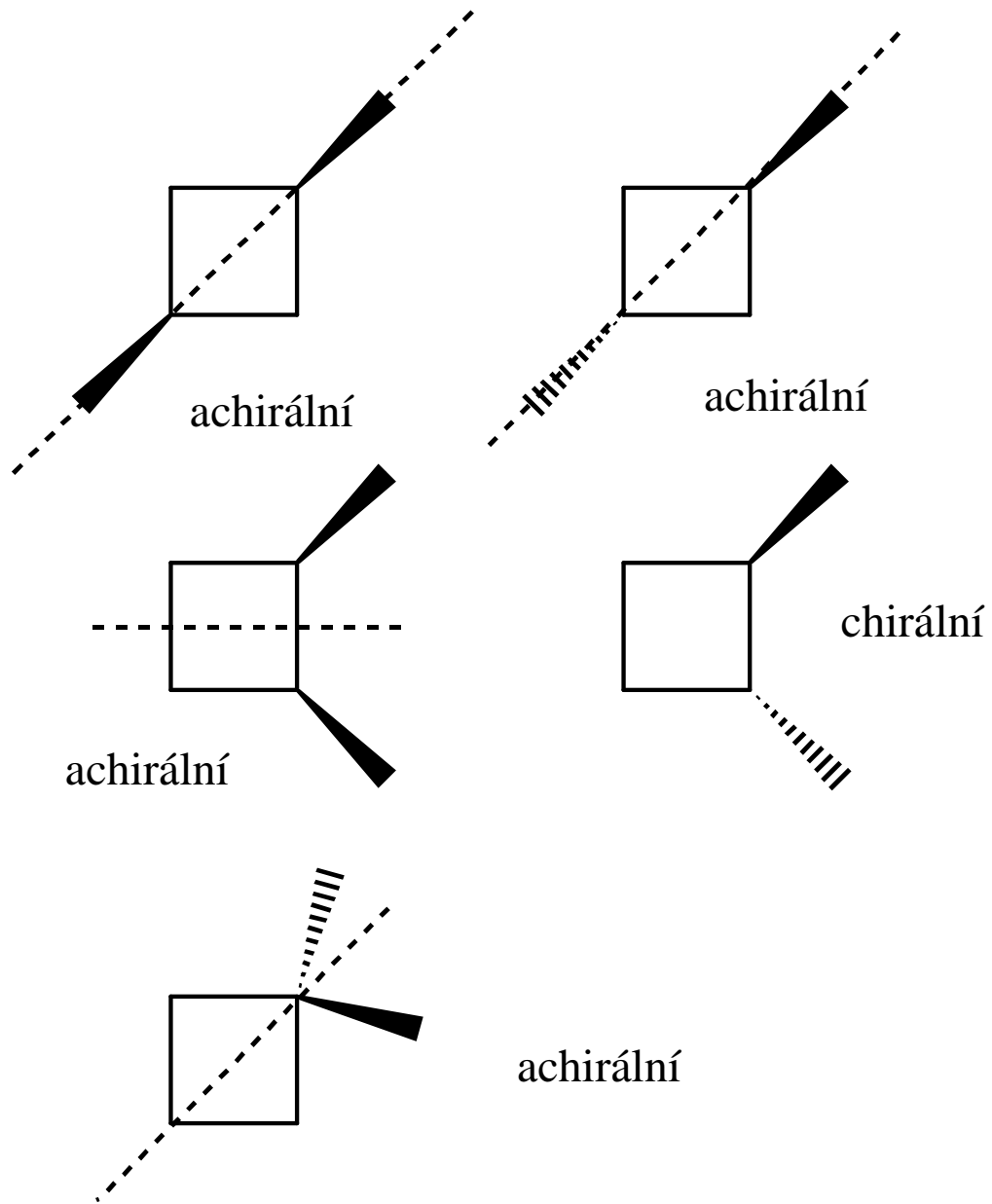


Řešení: všechny látky jsou chirální, počet stereocenter uveden u každé látky



4. Nakreslete struktury všech možných dimethylcyklobutanů, určete, které jsou chirální a u těch, které nejsou naznačte vnitřní rovinu symetrie.

Řešení:



5. Nakreslete struktury následujících substituentů a určete jejich vzájemnou prioritu podle R/S systému

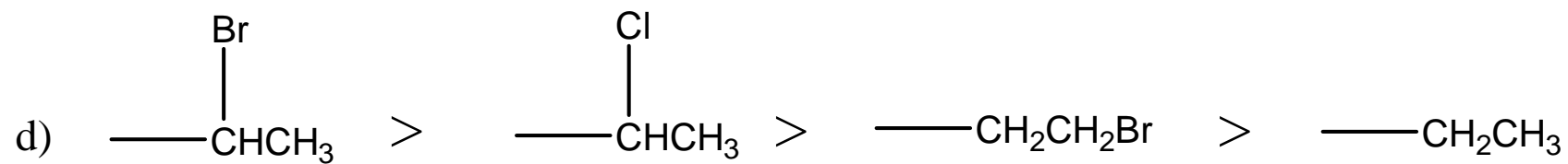
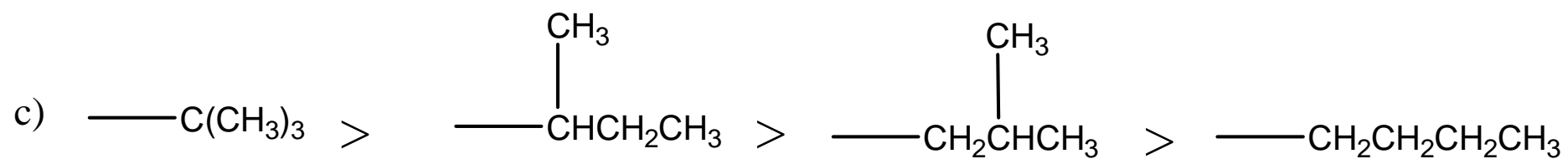
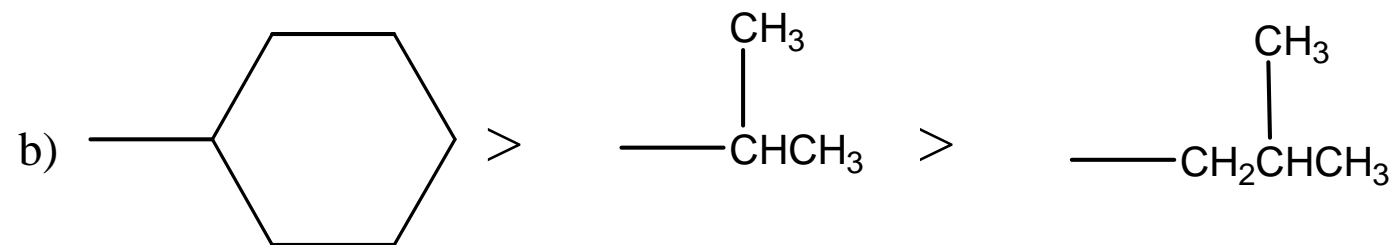
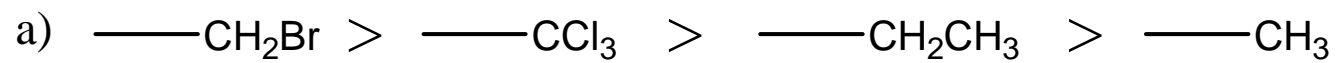
a) methyl, brommethyl, trichlormethyl, ethyl

b) 2-methyl-1-propyl, 1-methylethyl, cyklohexyl

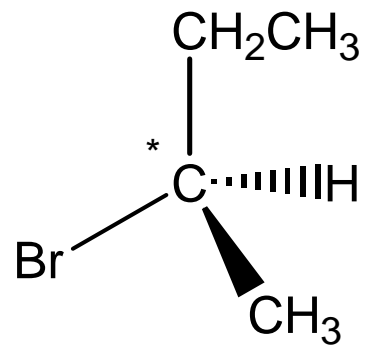
c) butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl, 1,1-dimethylethyl

d) ethyl, 1-chlorethyl, 1-bromethyl, 2-bromethyl

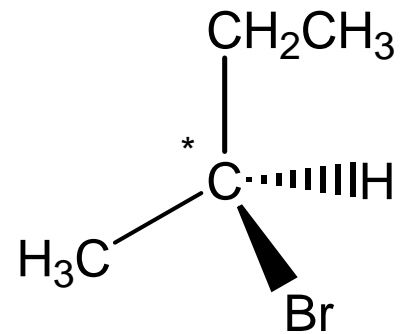
Řešení:



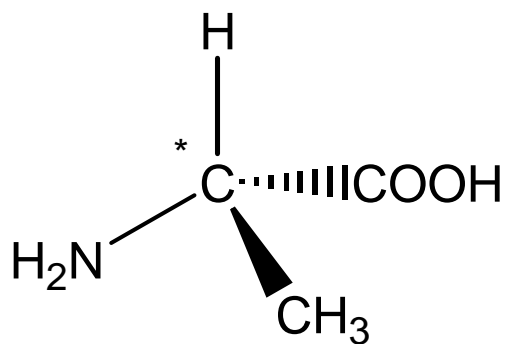
6. Přiřaďte následujícím látkám absolutní konfiguraci:



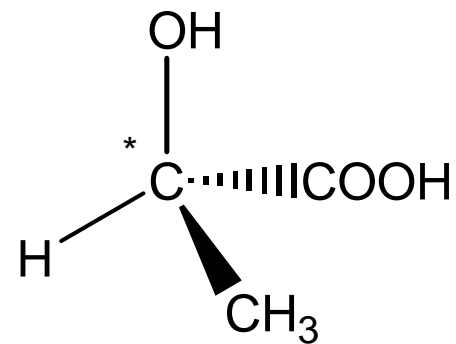
(-)-2-Brombutan



(+)-2-Brombutan

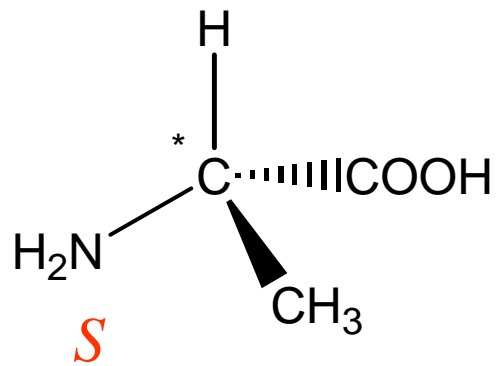
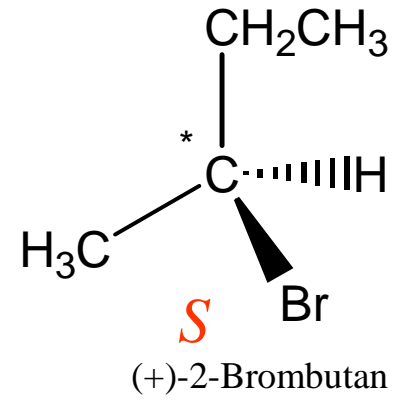
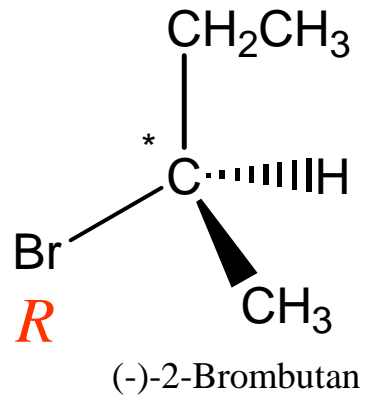


(+)-2-Aminopropanová kyselina
[(+)-Alanin]

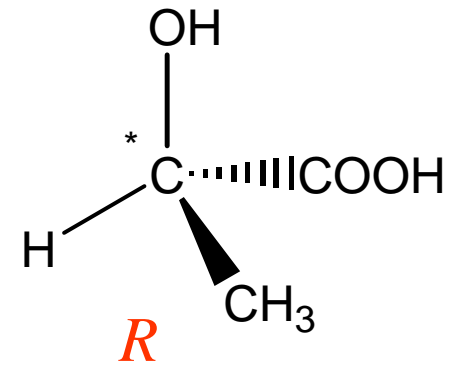


(-)-2-Hydroxypropanová kyselina
[(-)-Mléčná kyselina]

Řešení:

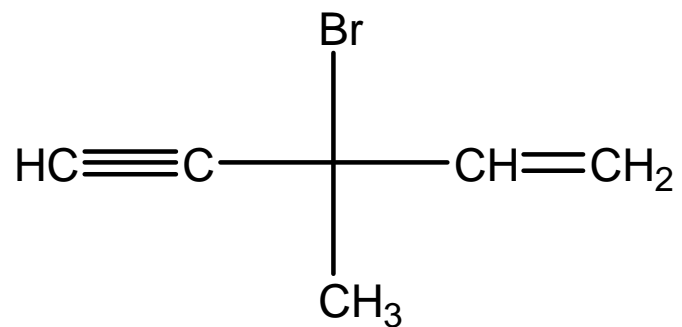


(+)-2-Aminopropanová kyselina
[(+)-Alanin]

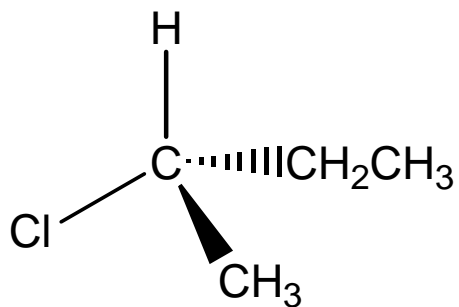


(-)-2-Hydroxypropanová kyselina
[(-)-Mléčná kyselina]

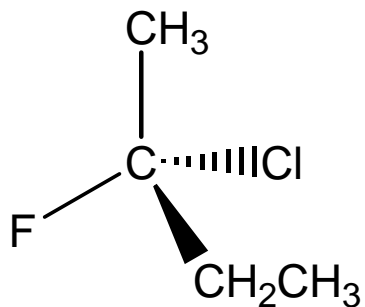
7. Nakreslete libovolný enantiomer každé z těchto látek a určete absolutní konfiguraci:
2-chlorbutan, 2-chlor-2-fluorbutan a



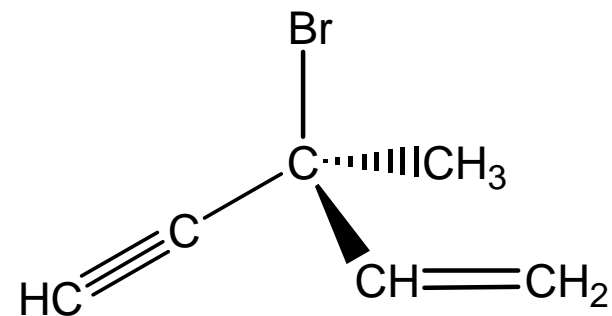
Řešení (například, možné i opačné enantiomery):



S

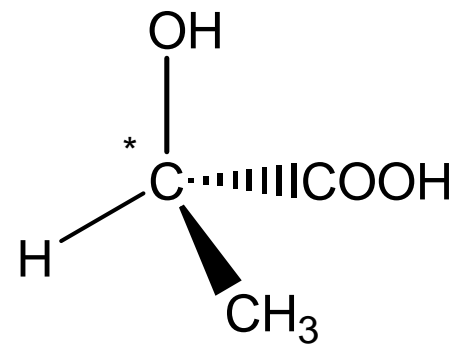
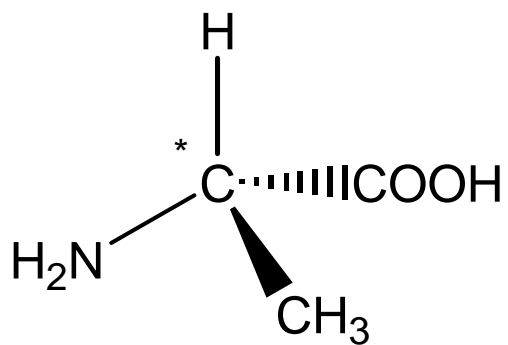
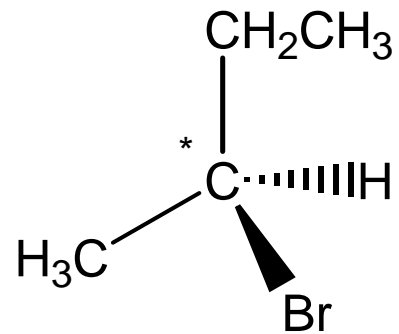
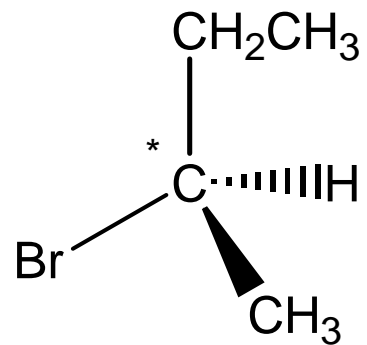


R

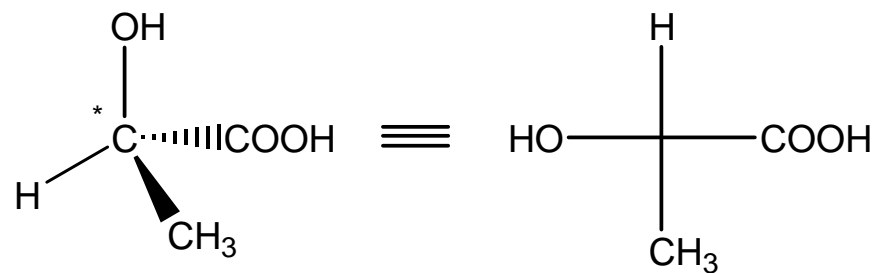
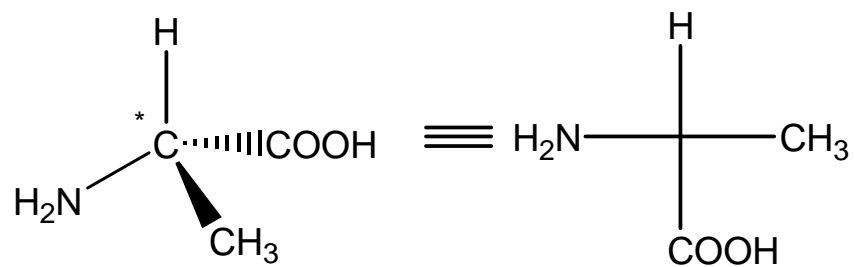
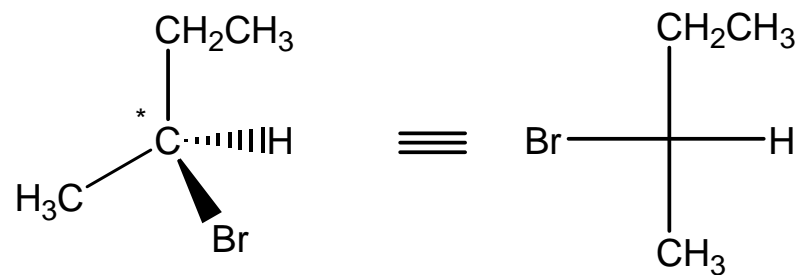
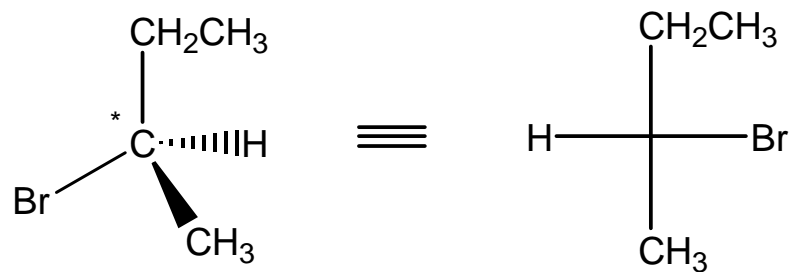


S

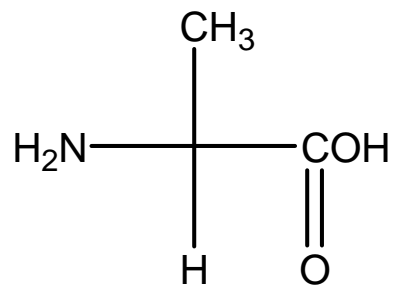
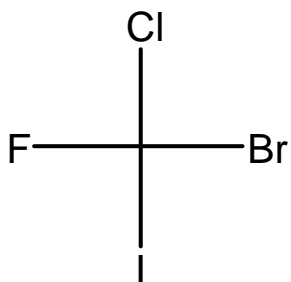
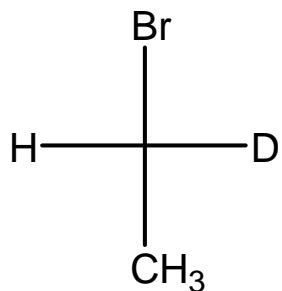
8. Zobrazte ve Fischerově projekci následující látky:



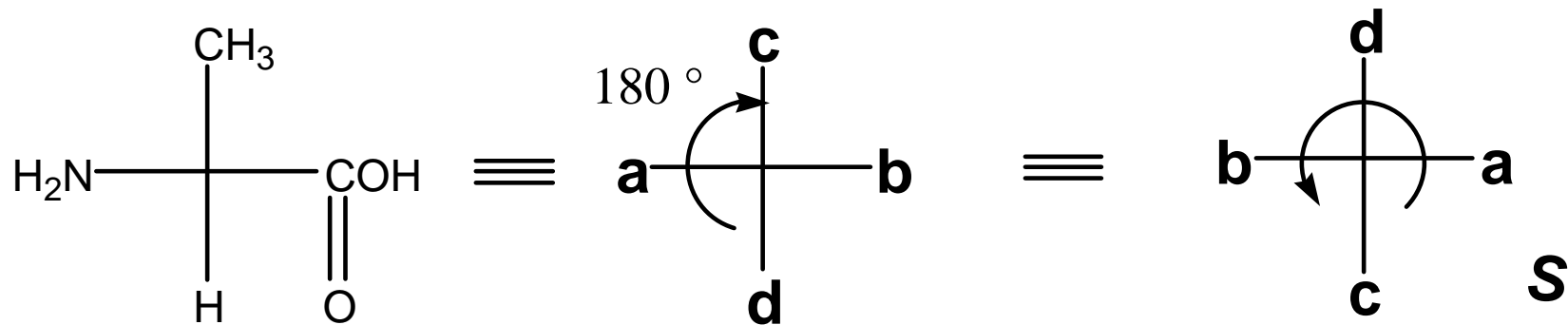
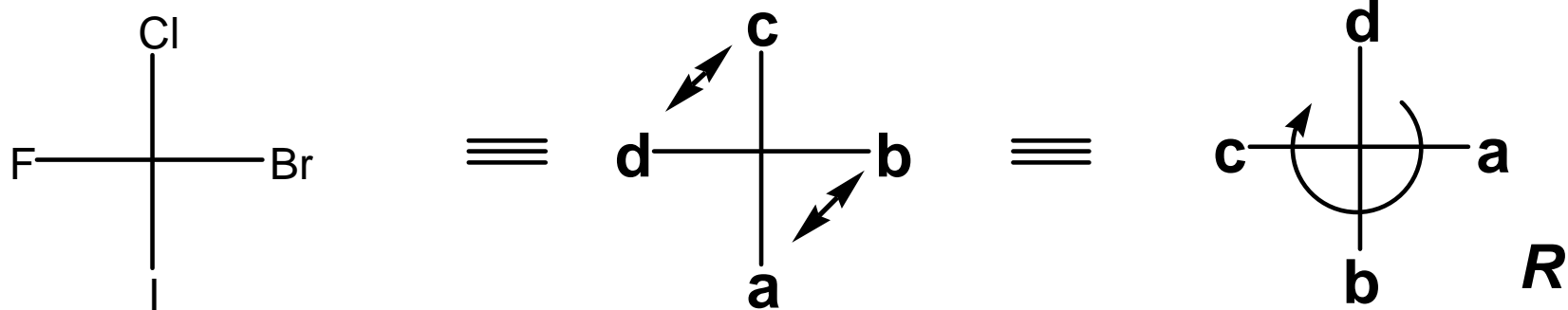
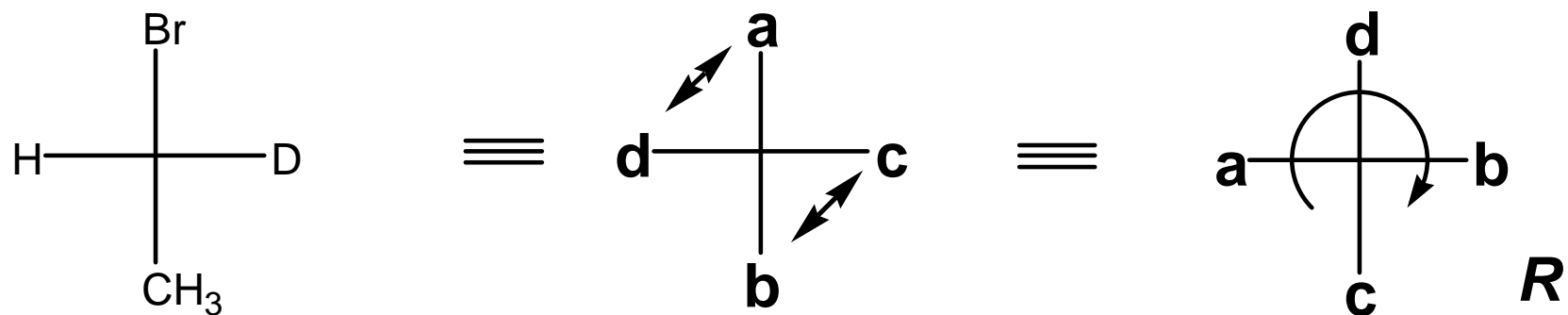
Řešení:



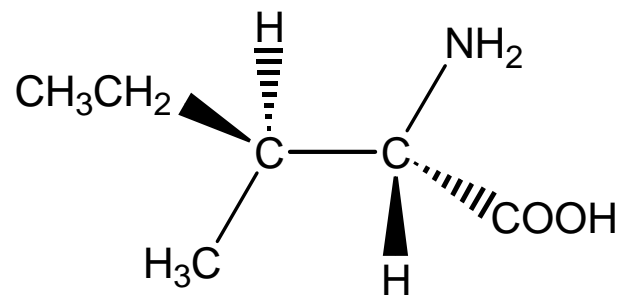
9. Určete absolutní konfiguraci následujících látek zobrazených ve Fischerově projekci.



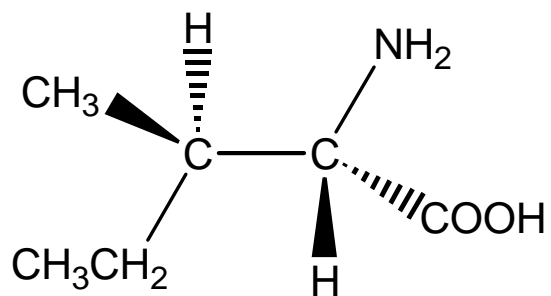
Řešení:



10. Převeďte následující dvě sloučeniny do Fischerovy projekce. Jsou tyto sloučeniny enantiomery nebo diastereomery.

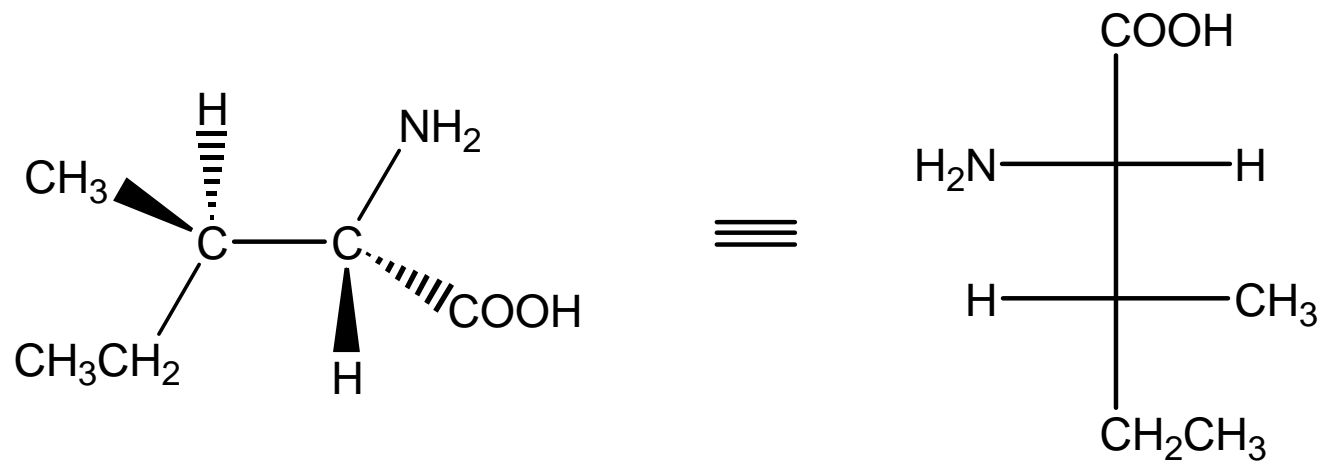
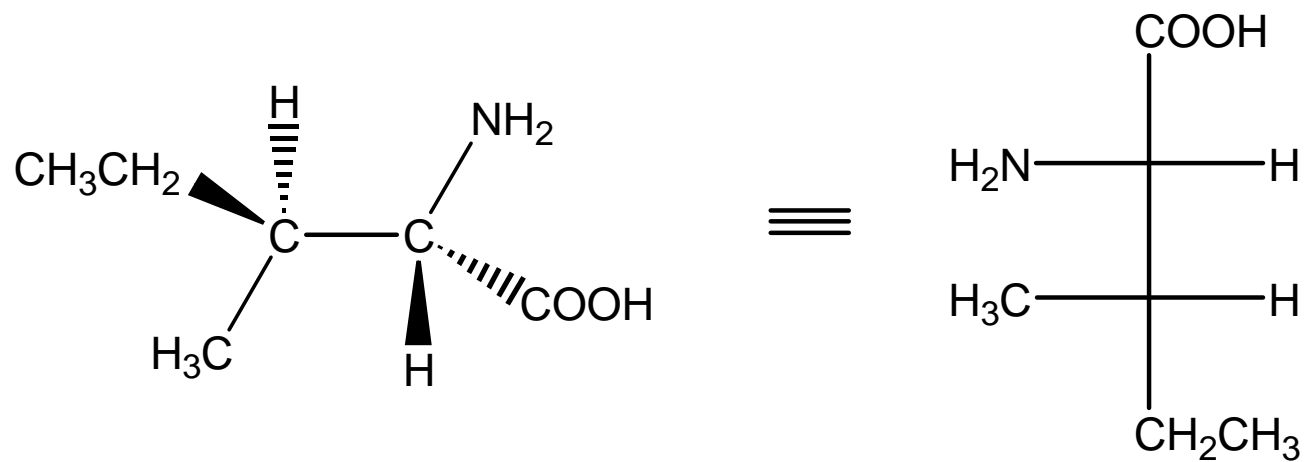


Isoleucine



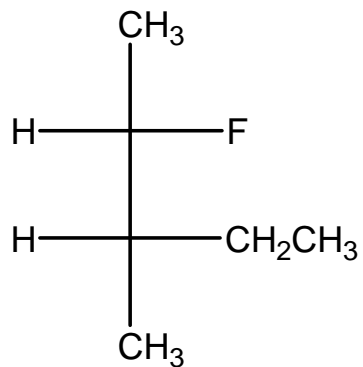
Alloisoleucine

Řešení:

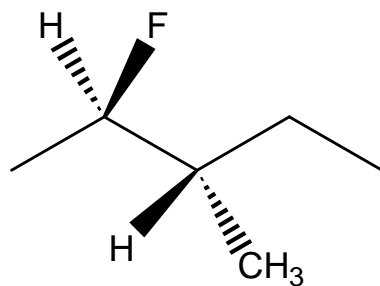


Látky jsou navzájem diastereomerní (nejsou zrcadlovými obrazy).

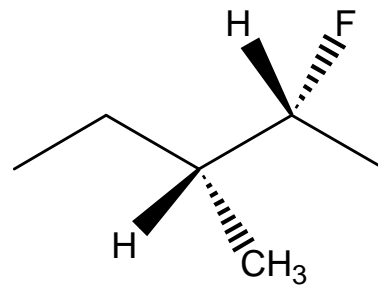
11. Jaký je stereochemický vztah (identické, enantiomery, diastereomery) následujících čtyř molekul ? Každému stereocentru přiřadte absolutní konfiguraci.



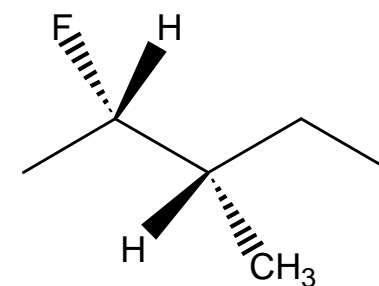
1



2



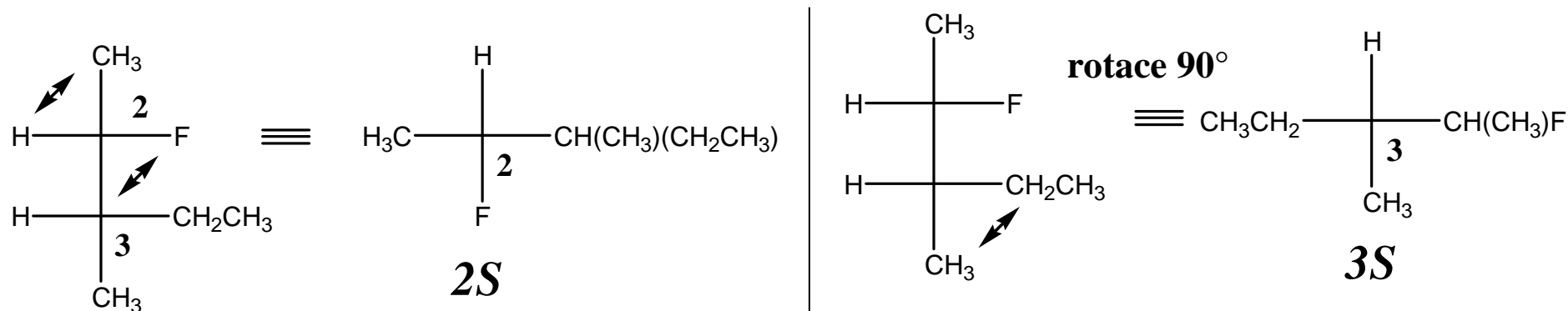
3



4

Řešení:

U látek 2 až 4 určíme konfiguraci myšleným pohledem ve směru vazby C-H po stanovení priority sybstituentů. U látky 1 postupujeme takto:



Všechny látky jsou izomery 2-fluor-3-methylpentanu

1: ($2S, 3S$)

2: ($2R, 3S$)

3: ($2R, 3R$)

4: ($2S, 3S$)

Látky 1 a 4 jsou identické, po vyloučení látky 4 tedy zbývají tři ze čtyř možných stereoizomerů 2-fluor-3-methylpentanu (chybí ($2S, 3R$) izomer).

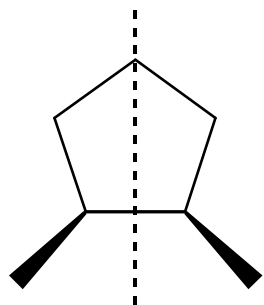
Enantiomerní vztah je mezi 1 a 3;

diastereomerní vztah je mezi 1 a 2 a mezi 2 a 3.

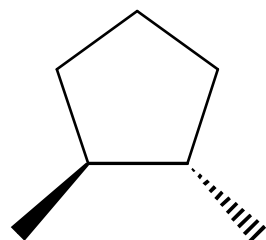
12. S použitím klínových vazeb a rovinného zobrazení kruhu nakreslete následující sloučeniny, určete, které jsou chirální a které *meso* a u *meso* sloučenin zakreslete vnitřní rovinu symetrie.

- a) *cis*-1,2-dichlorcyklopentan
- b) *trans*-1,2-dichlorcyklopentan
- c) *cis*-1,3-dichlorcyklopentan
- d) *trans*-1,3-dichlorcyklopentan
- e) *cis*-1,2-dichlorcyklohexan
- f) *trans*-1,2-dichlorcyklohexan
- g) *cis*-1,3-dichlorcyklohexan
- h) *trans*-1,3-dichlorcyklohexan

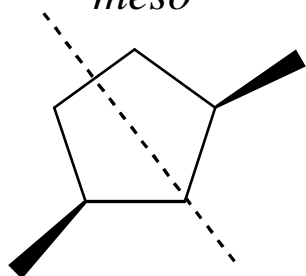
Řešení:



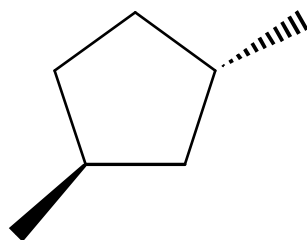
meso



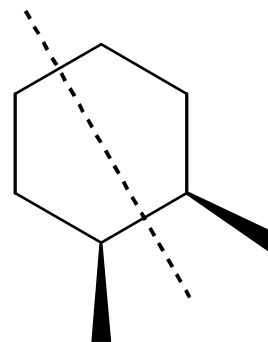
chirální



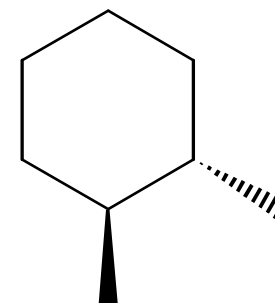
meso



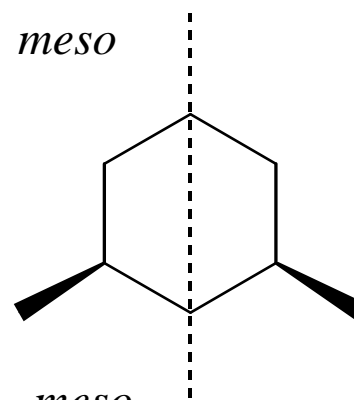
chirální



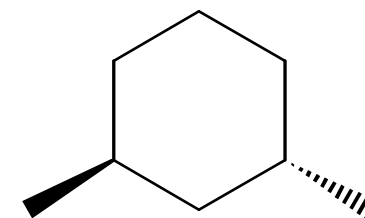
meso



chirální

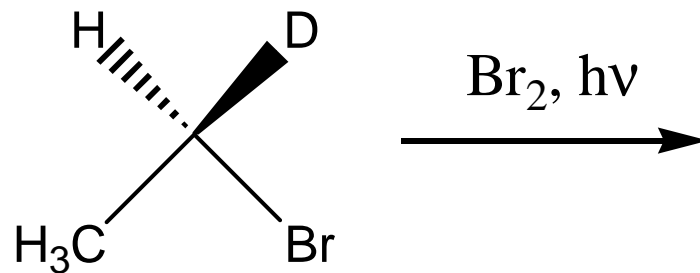


meso



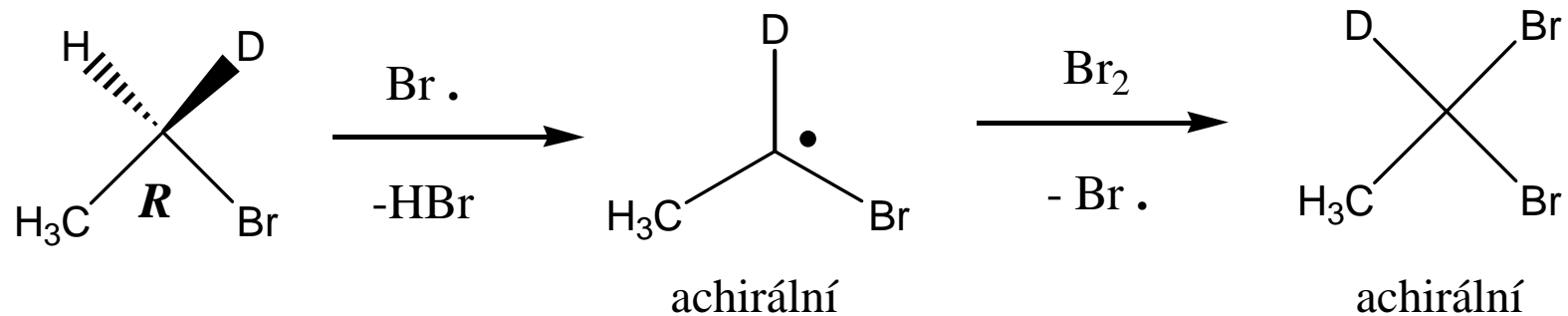
chirální

13. Nakreslete všechny produkty monobromace (*R*)-1-brom-1-deuterioethanu a uveďte jestli jsou chirální a opticky aktivní nebo nejsou opticky aktivní.

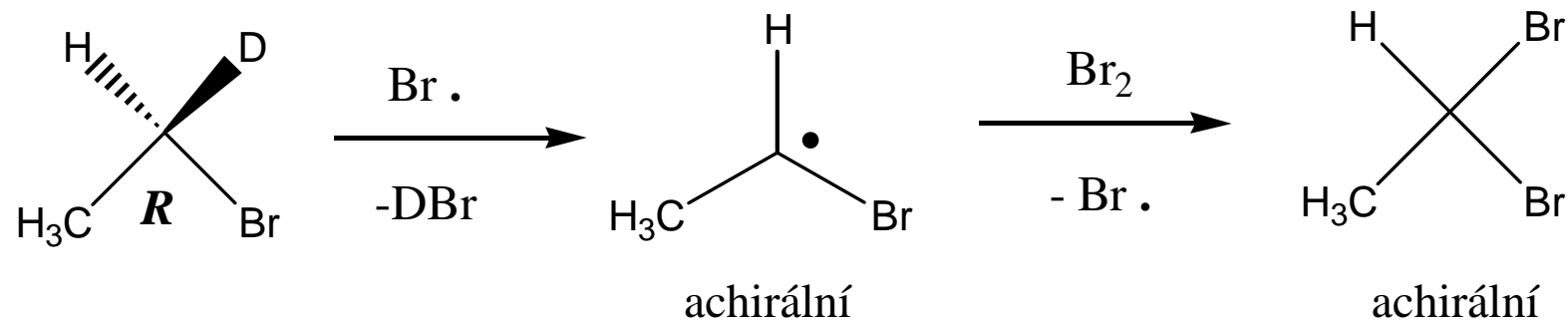


Řešení:

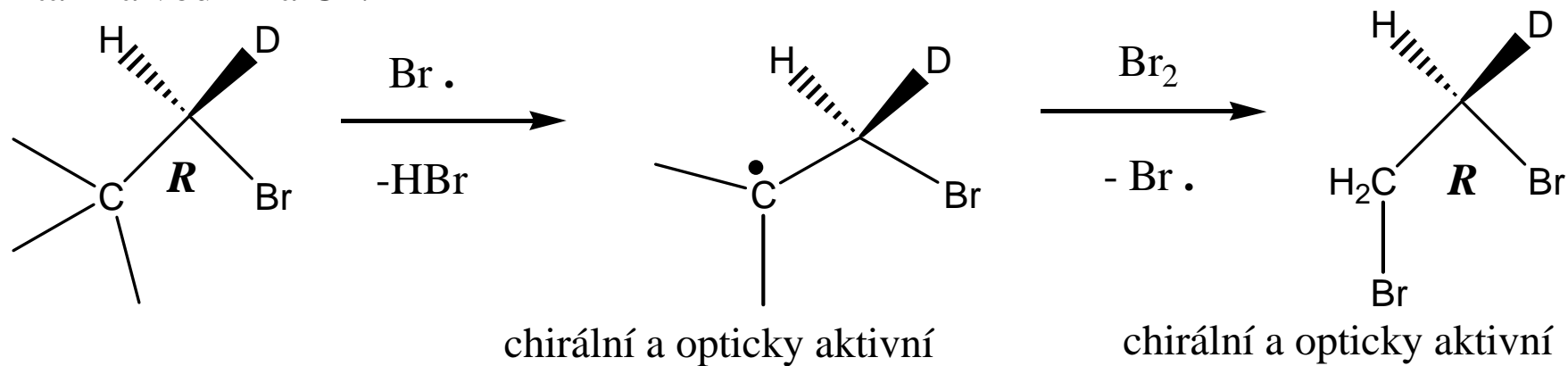
Atak na vodík na C1:



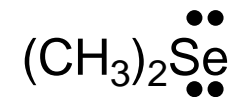
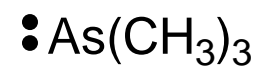
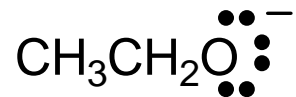
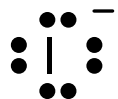
Atak na deuterium na C1:



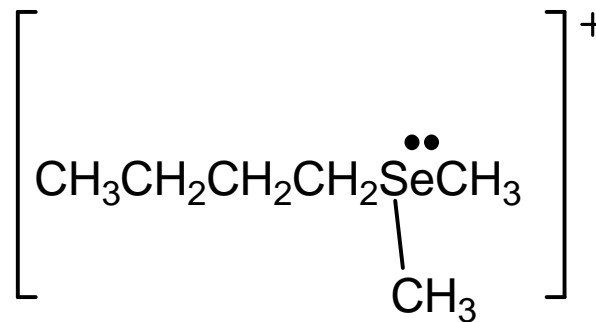
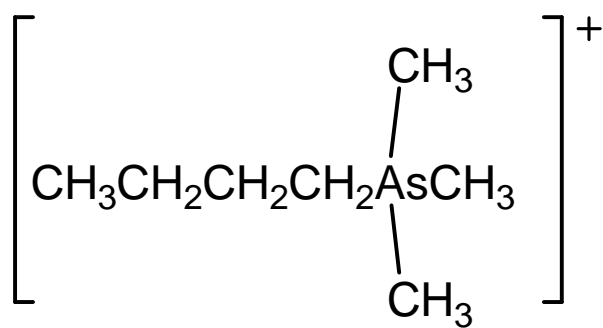
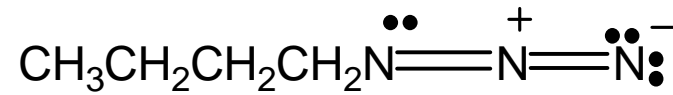
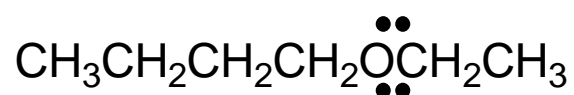
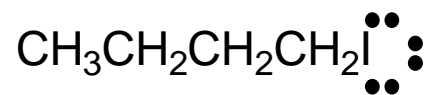
Atak na vodík na C2:



1. Uved'te produkty substitučních reakcí 1-brombutanu s



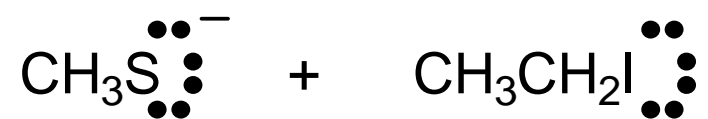
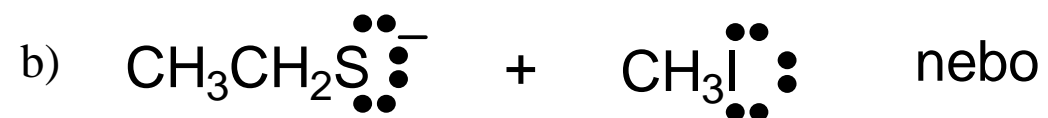
Řešení:



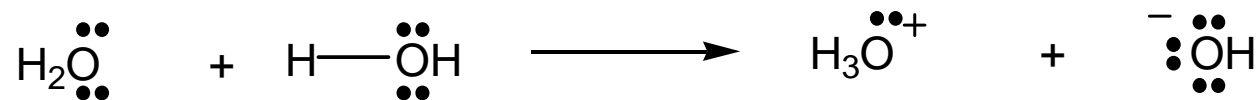
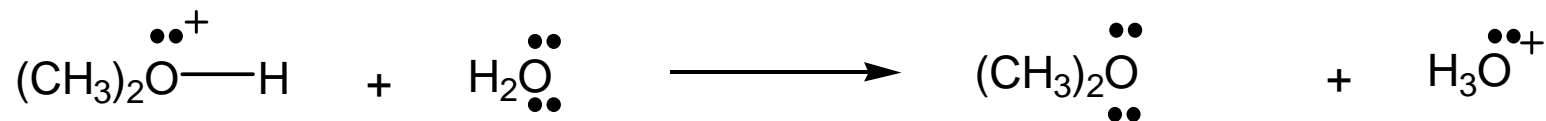
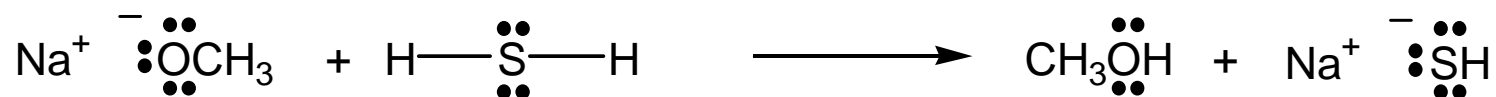
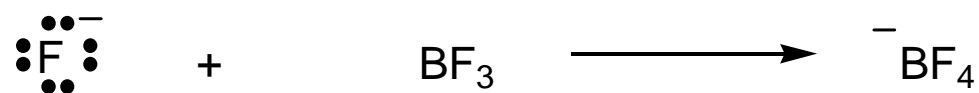
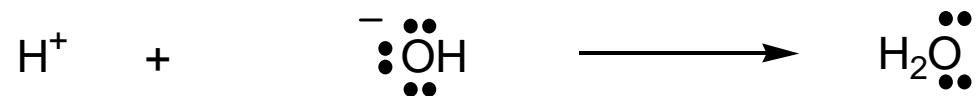
2. Navrhněte výchozí látky pro přípravu:



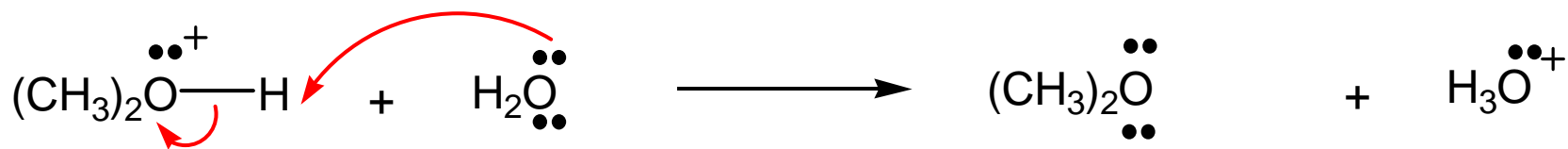
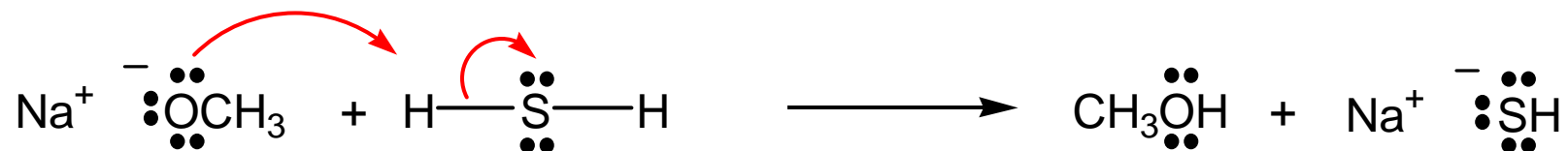
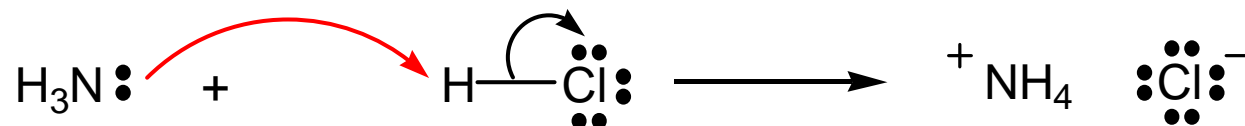
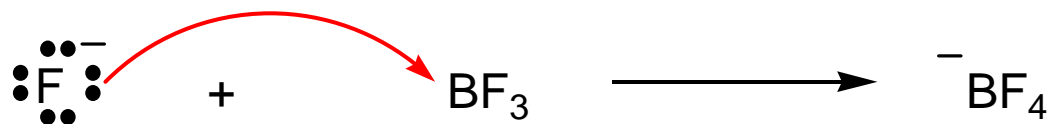
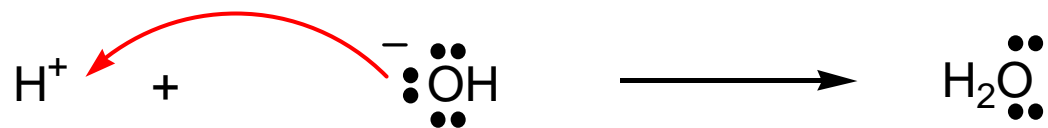
Řešení:



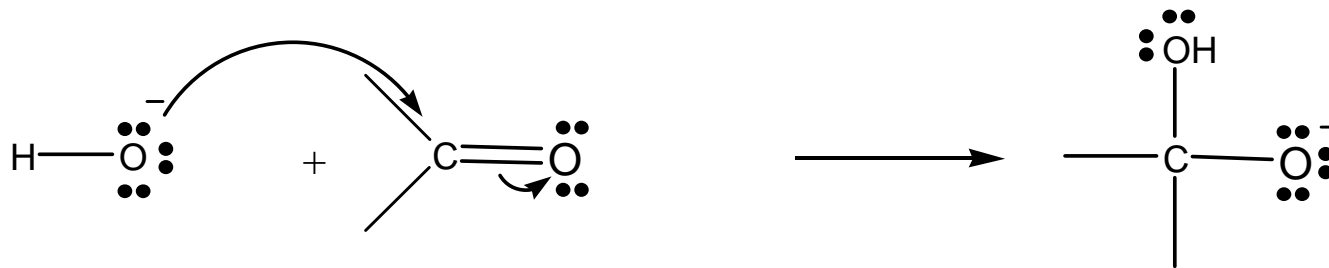
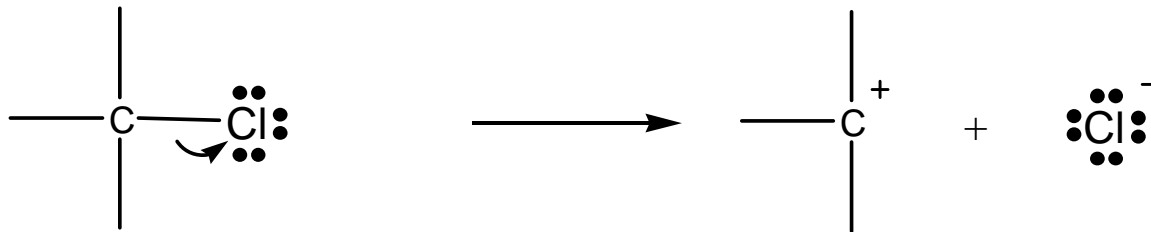
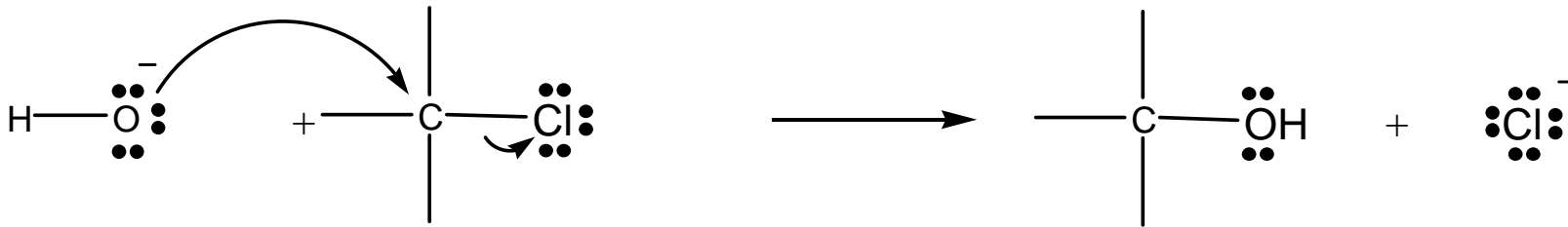
3. S použitím dvouelektronových šipek naznačte tok elektronů v následujících reakcích



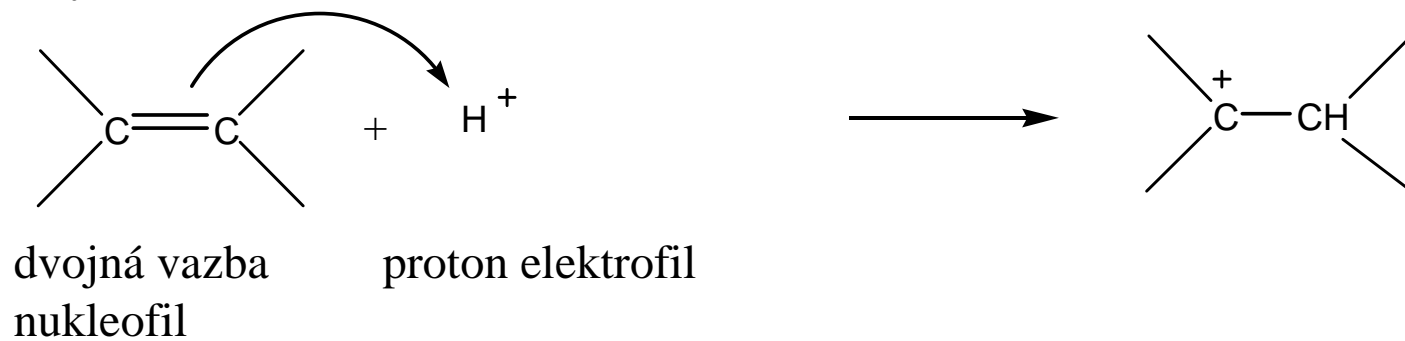
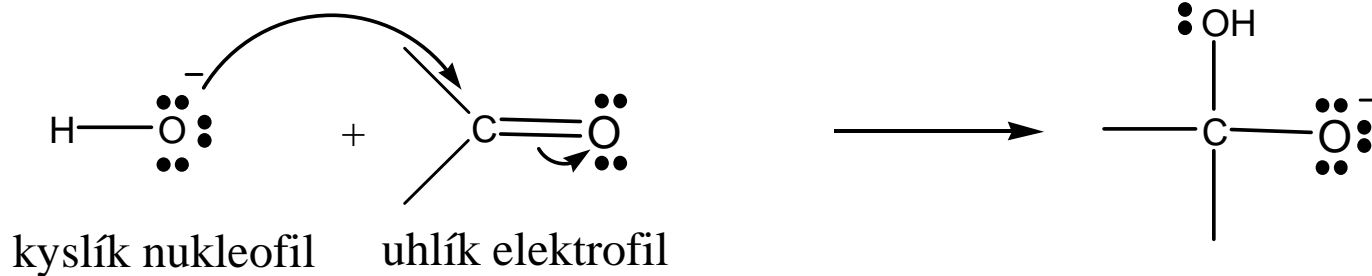
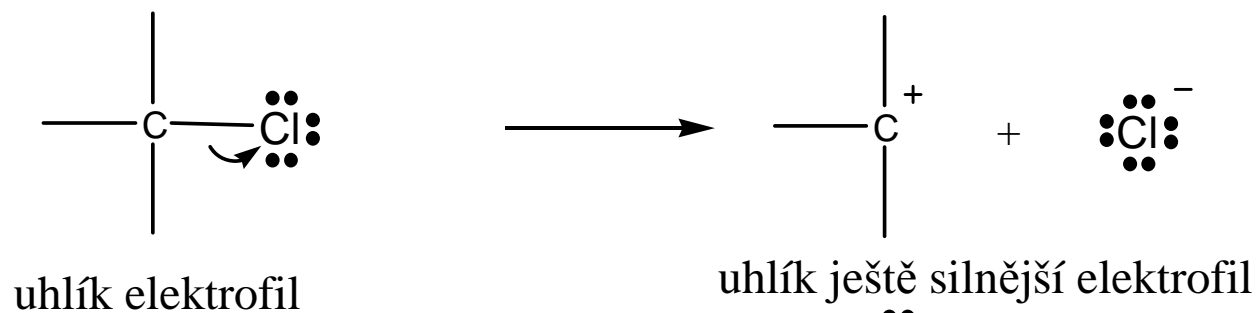
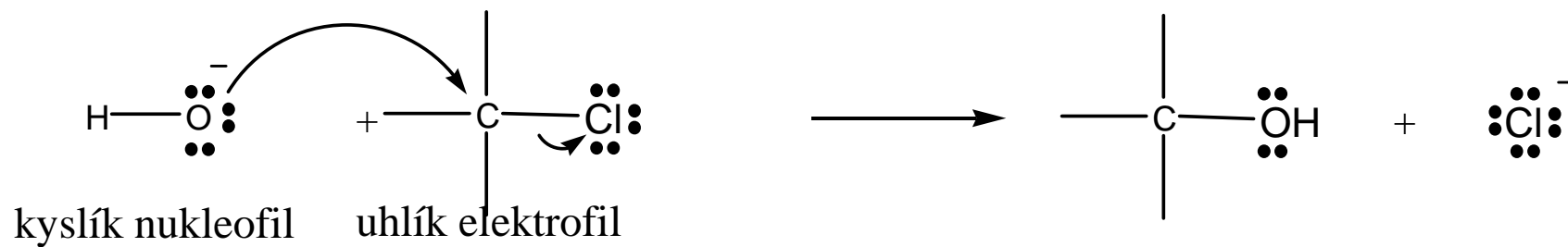
Řešení:



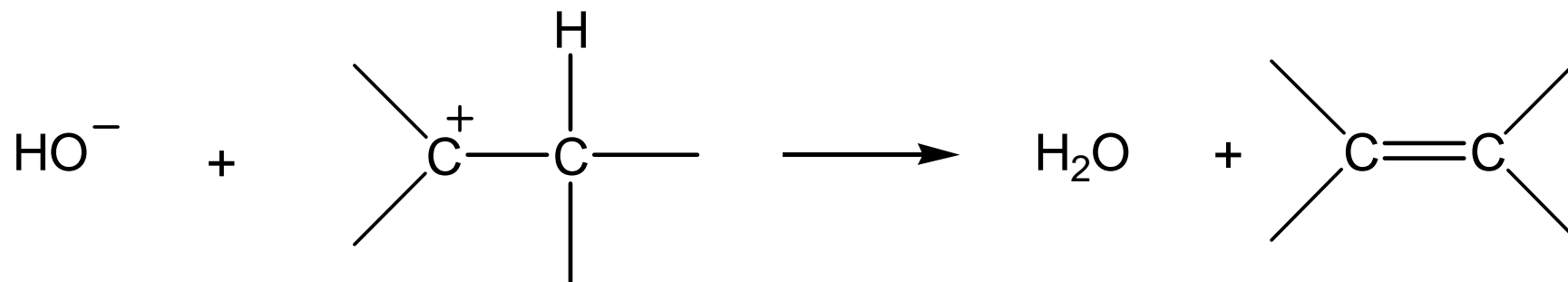
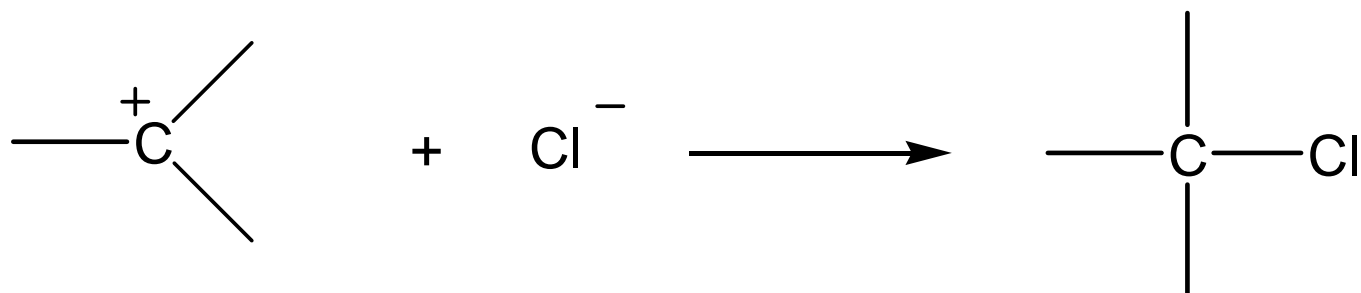
4. V následujících mechanismech reakcí identifikujte elektrofilní a nukleofilní místa v reagujících molekulách



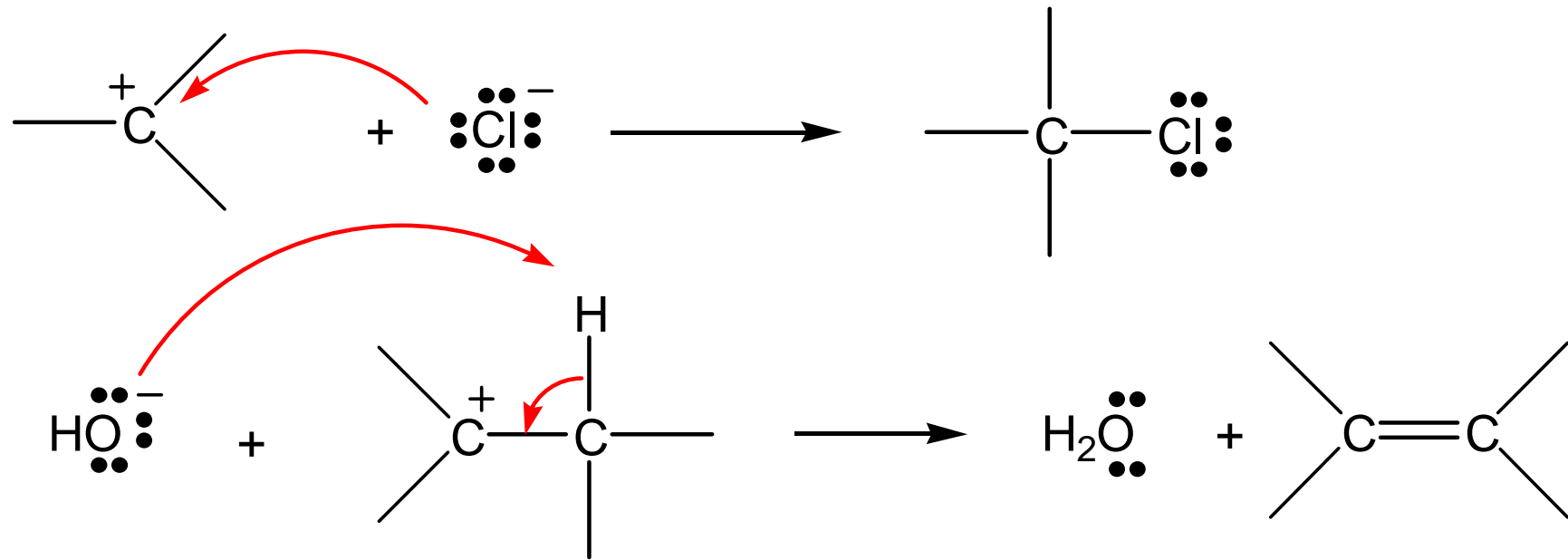
Řešení:



5. S použitím dvouelektronových šipek naznačte tok elektronů v následujících reakcích



Řešení:



6. Napište produkty následujících S_N2 reakcí:

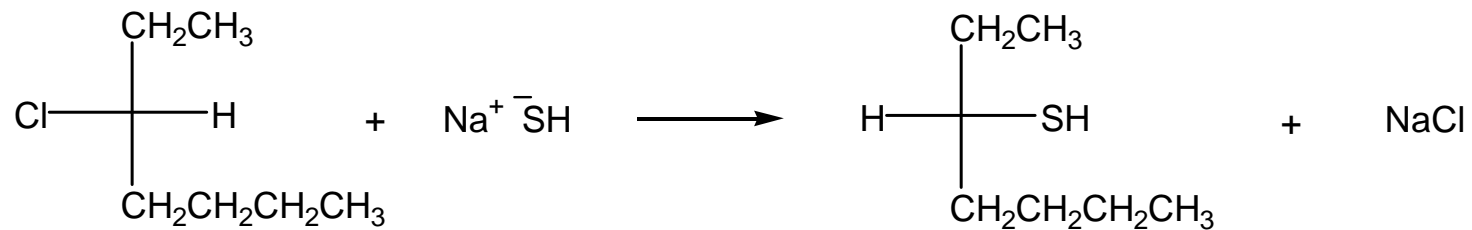
a) (*R*)-3-chlorheptan + NaSH

b) (*S*)-2-bromoktan + N(CH₃)₃

c) (*3R,4R*)-4-jod-3-methyloktan + KSeCH₃

Řešení:

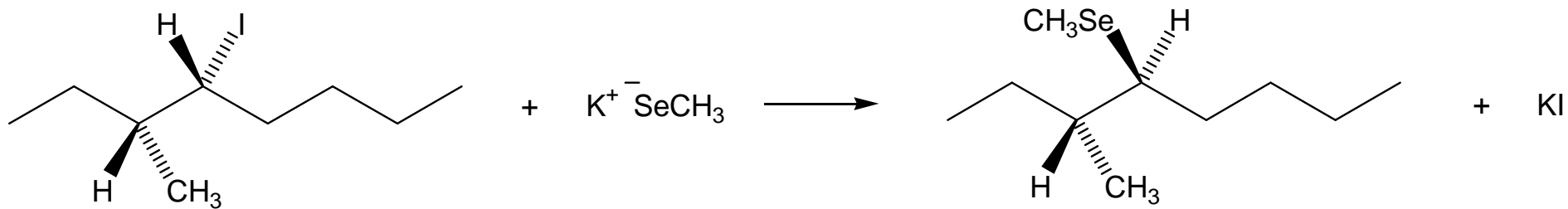
a)



b)



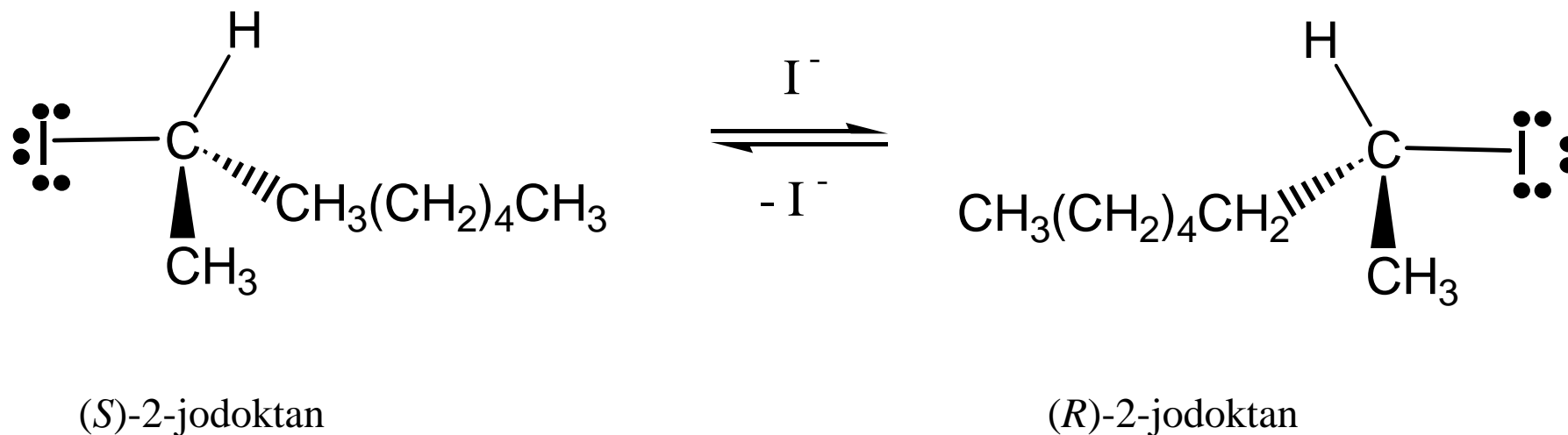
c)



7. Působení NaI na (*S*)-2-jodoktan v roztoku vede ke ztrátě optické aktivity výchozí organické látky. Vysvětlete.

Řešení:

Jodidový ion je dobrým nukleofilem i dobrou odstupující skupinou. V roztoku proto dojde k rychlé nukleofilní substituci jodu kovalentně vázaného v organické sloučenině za jod z anorganického jodidu. Přitom dochází k inverzi konfigurace na enantiomer (*R*). Ačkoli vycházíme z opticky čistého enantiomeru (*S*), po nějaké době se ustaví statistická rovnováha, ve které je stejné zastoupení obou enantiomerů (enantiomer (*R*) totiž zase substitucí přechází v (*S*)). Ve směsi došlo k racemizaci a tudíž ztrátě optické aktivity.



8. Určete, který z dvojice nukleofilů je lepší:

a) HS^- nebo H_2S

b) CH_3SH nebo CH_3S^-

c) CH_3NH^- nebo CH_3NH_2

d) HSe^- nebo H_2Se .

Řešení:

Lepší nukleofily mají vyšší záporný náboj:

a) HS^-

b) CH_3S^-

c) CH_3NH^-

d) HSe^- .

9. Určete, který z dvojice nukleofilů je lepší:

a) Cl^- nebo CH_3S^-

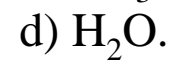
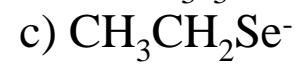
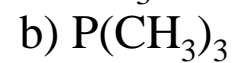
b) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ nebo $\text{S}(\text{CH}_3)_2$

c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Se}^-$ nebo Br^-

d) H_2O nebo HF .

Řešení:

Nukleofilita se snižuje doprava v periodické tabulce:



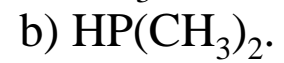
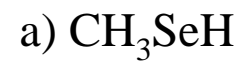
10. Určete, který z dvojice nukleofilů je lepší:

a) CH_3SH nebo CH_3SeH

b) $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ nebo $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$

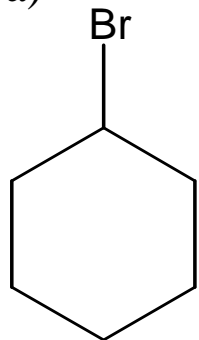
Řešení:

Nukleofilita se zvyšuje směrem dolů v periodické tabulce:

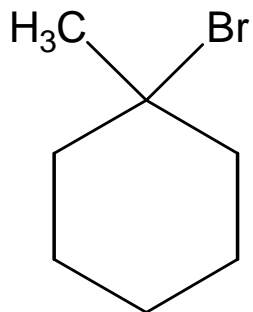


11. Předpovězte relativní rychlosti SN2 reakcí kyanidového iontu s těmito dvojicemi substrátů:

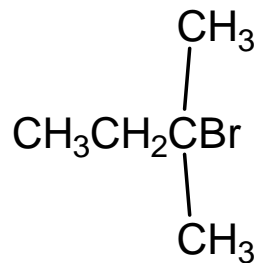
a)



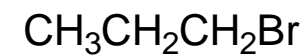
a



b)

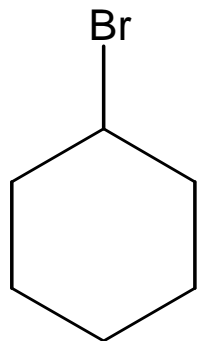


a

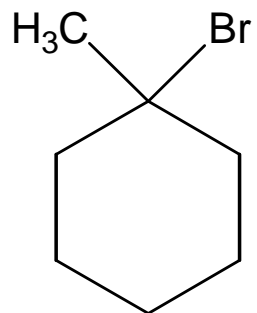


Řešení:

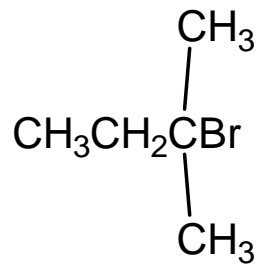
a)



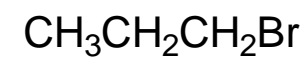
>



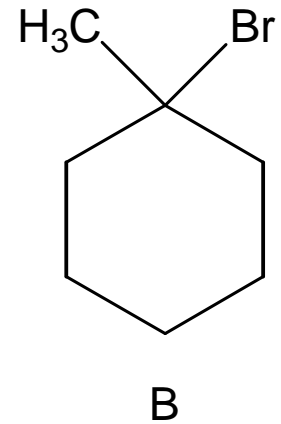
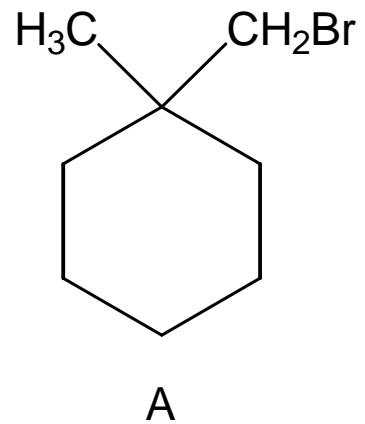
b)



<<



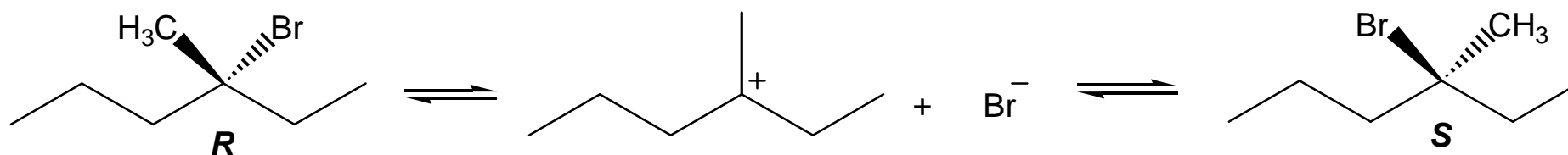
1. Zatímco sloučenina A je v ethanolu stabilní, sloučenina B se rychle mění na jiný produkt. Vysvětlete.



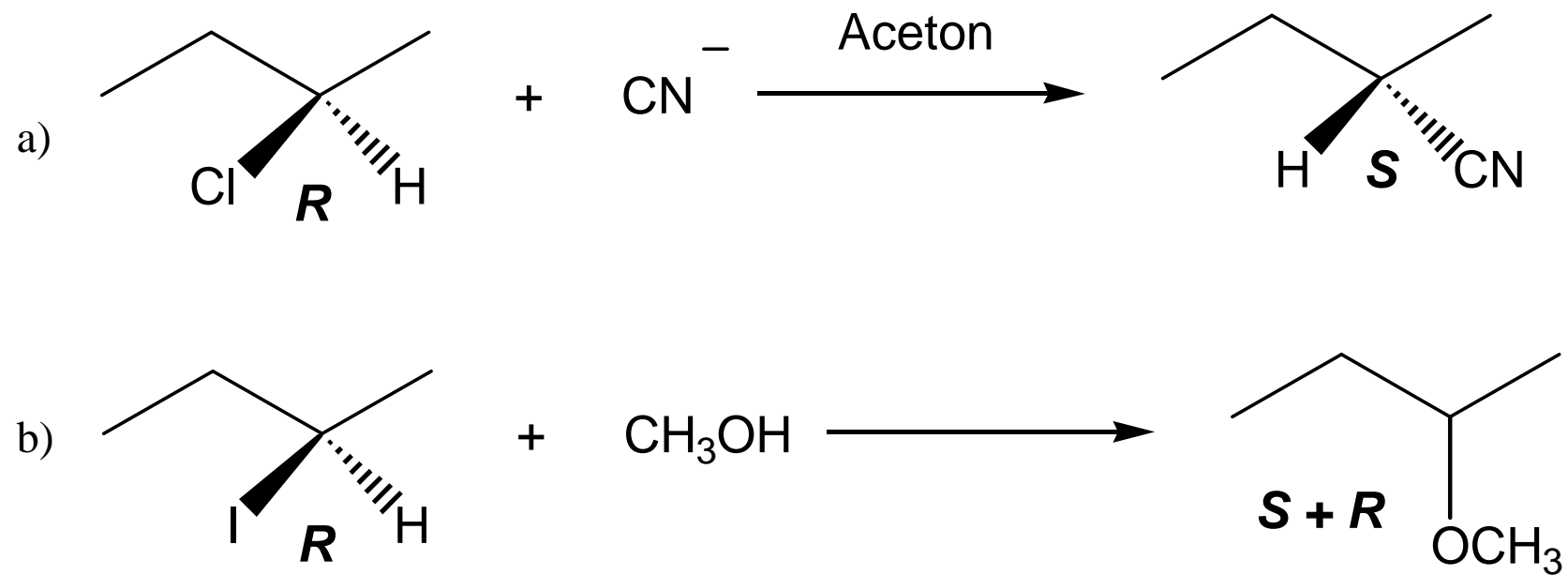
Řešení: Sloučenina A je stericky bráněný primární haloalkan a tudíž její solvolýza je velmi pomalá. Sloučenina B je terciární haloalkan a reaguje při solvolýze velmi rychle.

2. (*R*)-3-Brom-3-methylhexan ztrácí optickou aktivitu po rozpuštění v nitromethanu, což je vysoce polární, ale nenukleofilní rozpouštědlo. Vysvětlete.

Řešení: Sloučenina disociuje ve vysoce polárním rozpouštědle na planární achirální kation a bromidový anion, který znovu napadá kation za vzniku *R* a *S* produktů se stejnou pravděpodobností. Postupně se množství obou optických izomerů vyrovná – dojde k racemizaci a ztrátě optické aktivity.



3. Vysvětlete průběh následujících reakcí:



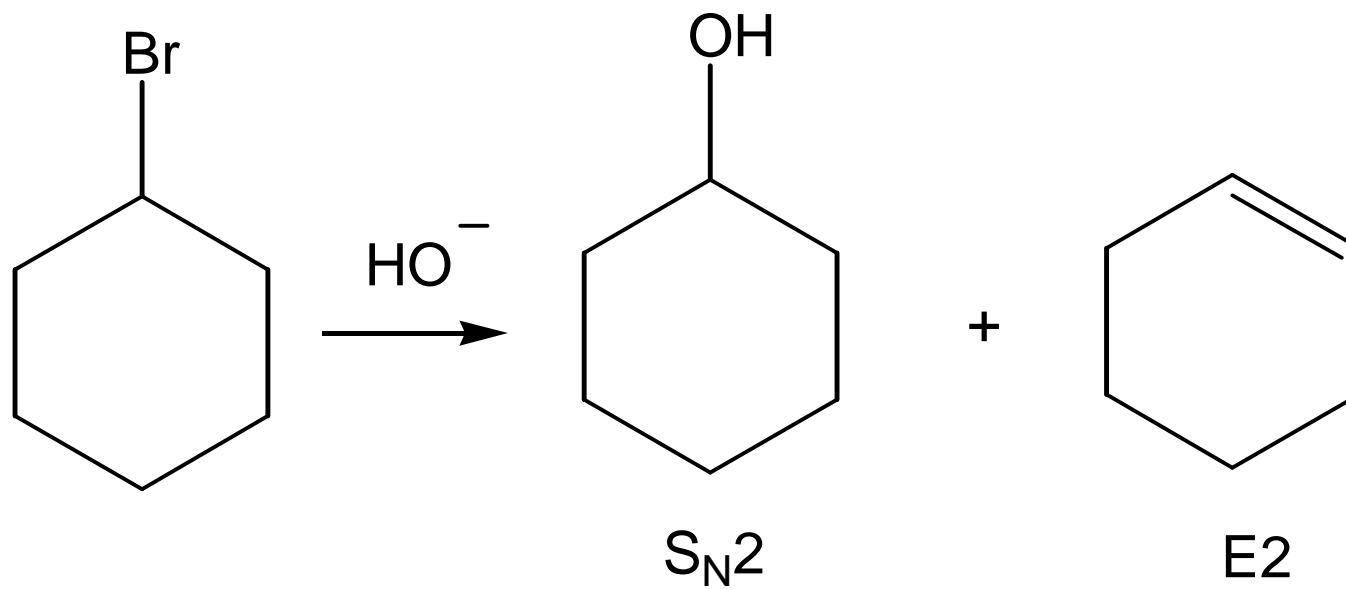
Řešení:

Obě reakce probíhají s podobnými substráty obsahujícími dobrou odstupující skupinu. Reakce a) probíhá za typických podmínek S_N2 mechanismu: dobrý nukleofil a dipolární aprotické rozpouštědlo (aceton). Proto dochází k inverzi konfigurace, ale zachování optické aktivity.

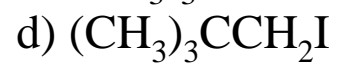
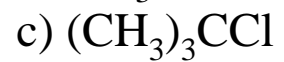
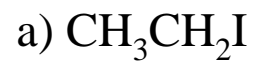
V reakci b) funguje methanol jako činidlo a zároveň jako rozpouštědlo, jedná se o typickou solvolýzu, probíhající S_N1 mechanismem přes planární karbokation. Proto dochází k racemizaci.

4. Jaké produkty je možno očekávat v reakci bromcyklohexanu s hydroxidovým iontem ?

Řešení:



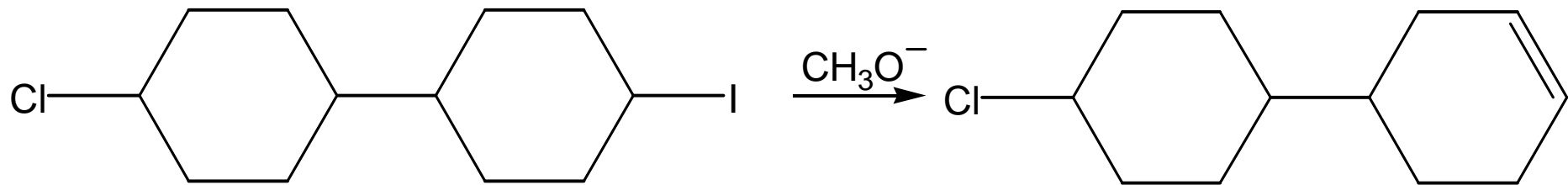
5. Reagují následující haloalkany E2 reakcí ? Jestliže ano, uveďte produkty.



Řešení:



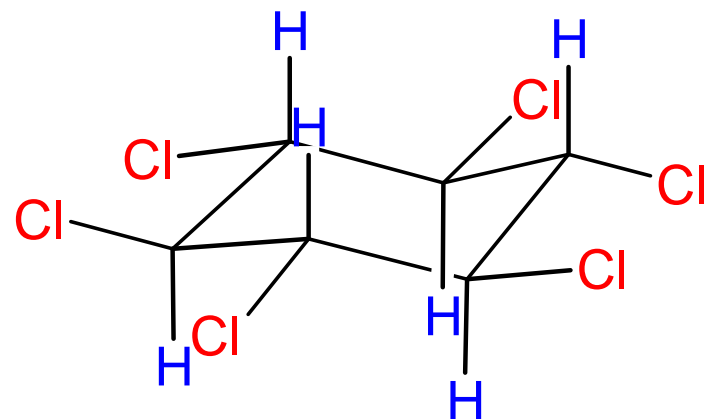
6. Vysvětlete průběh následující reakce:



Řešení:

Jodidový anion je lepší odstupující skupinou než chloridový anion, proto v této E2 reakci dojde k eliminaci HI.

7. Uvedený izomer 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu reaguje v E2 reakci 7 000 krát pomaleji, než kterýkoli z jeho stereoizomerů. Vysvětlete.



Řešení:

Protože všechny atomy chloru jsou u tohoto stereoizomeru v ekvatoriální poloze, neexistují k nim příslušné anti vodíky, aby mohla E2 eliminace proběhnout.

8. Napište hlavní organické produkty reakcí

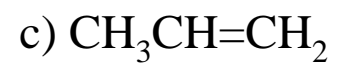
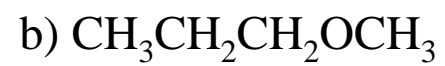
1-brompropanu s

a) NaCN v acetonu

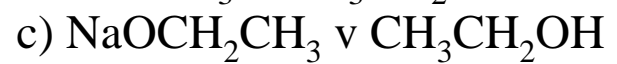
b) NaOCH₃ v CH₃OH

c) (CH₃)₃COK v (CH₃)₃COH

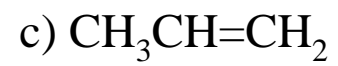
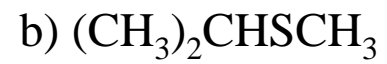
Řešení:



9. Napište strukturu hlavního organického produktu reakce 2-brompropanu s



Řešení:



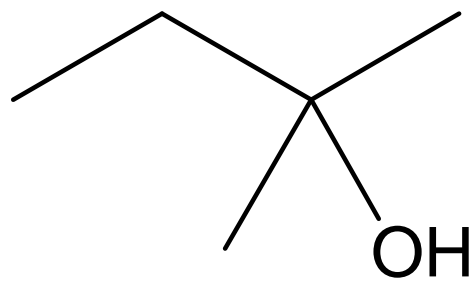
10. Napište strukturu hlavního organického produktu reakce

a) 2-brom-2-methylbutanu s vodou v acetonu

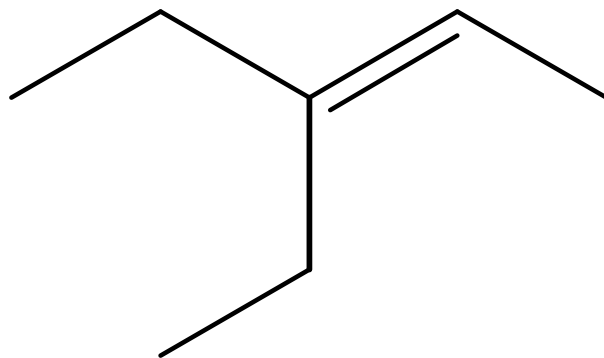
b) 3-chlor-3-ethylpentanu s NaOCH_3 v methanolu.

Řešení:

a)



b)



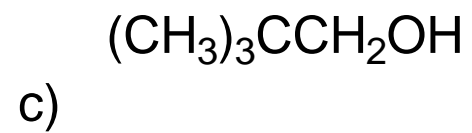
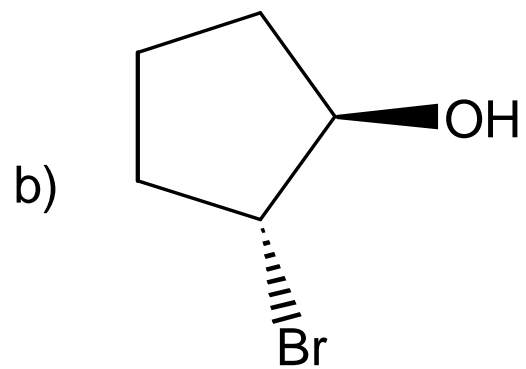
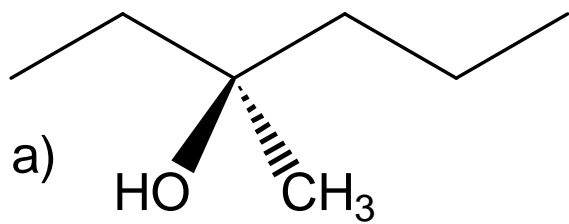
1. Nakreslete struktury následujících alkoholů:

a) (*S*)-3-methyl-3-hexanol

b) *trans*-2-bromcyklopentanol

c) 2,2-dimethyl-1-propanol.

Řešení:



2. Která z následujících bazí je dostatečně silná, aby způsobila úplnou deprotonaci methanolu ?

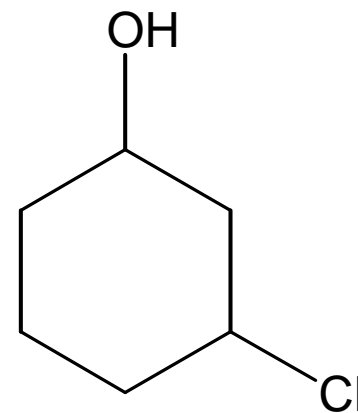
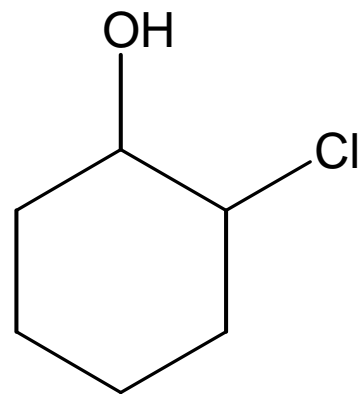
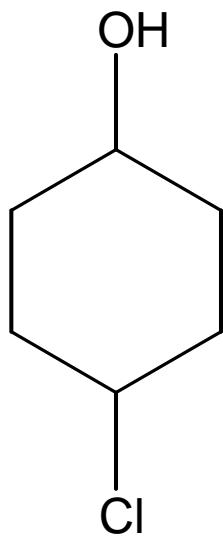
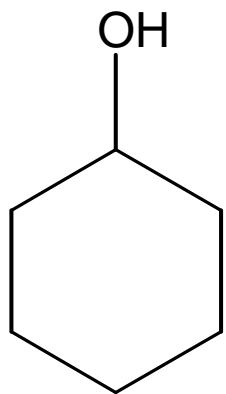
V závorce je uvedeno pK_a jejich konjugovaných kyselin.

- a) KCN (9,2)
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ (50)
- c) CH_3COONa (4,7)
- d) $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ (40)
- e) KH (38)
- f) CH_3SNa (10)

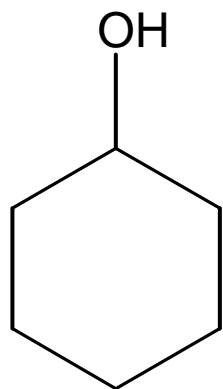
Řešení:

Všechny báze, jejichž konjugované kyseliny mají pK_a vyšší než methanol ($pK_a = 15,5$), tedy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$, $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ a KH .

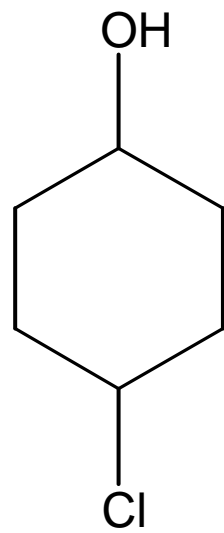
3. Seřad'te následující alkoholy podle stoupající kyselosti:



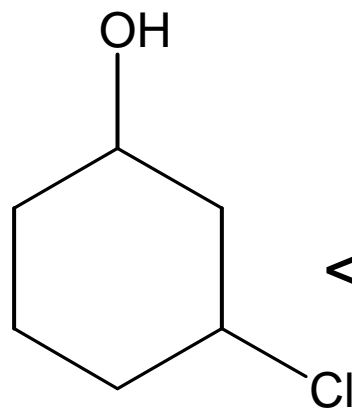
Řešení:



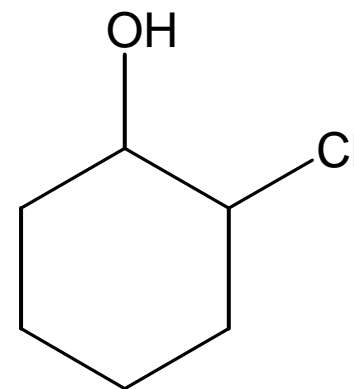
<



<



<



4. Na kterou stranu bude posunuta následující chemická rovnováha (za předpokladu ekvimolárních množství látek) ?

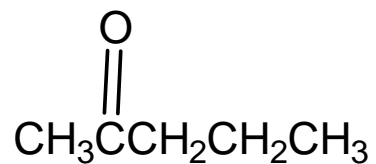


Řešení:

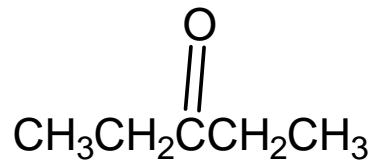


$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ je slabší kyselinou než CH_3OH , proto bude rovnováha posunuta napravo.

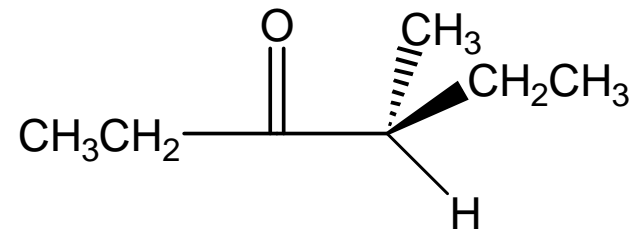
5. Uveďte všechny očekávané produkty redukce následujících sloučenin NaBH_4 .



a)

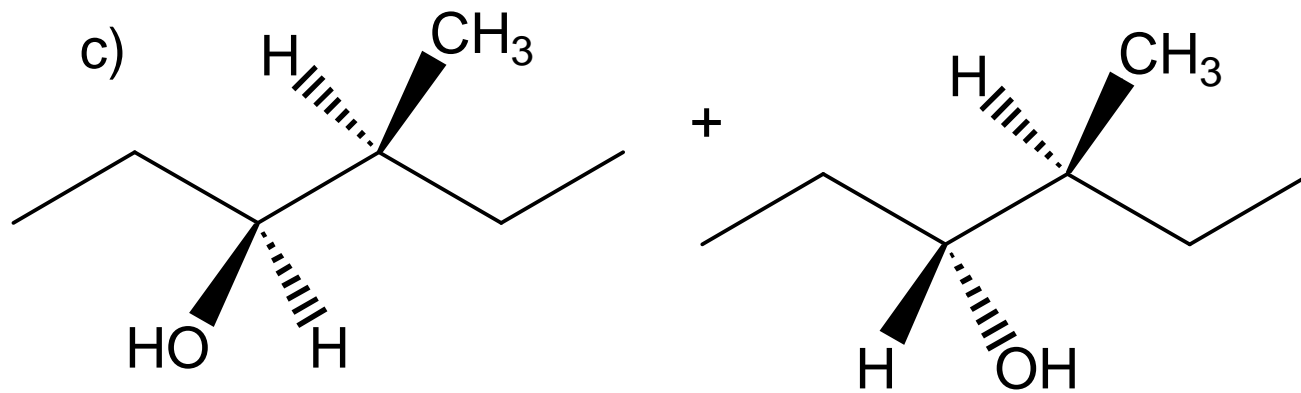
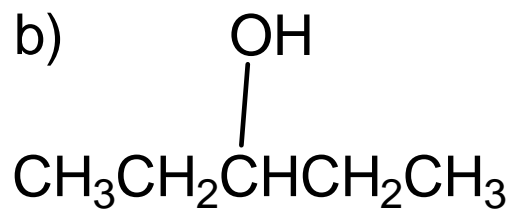
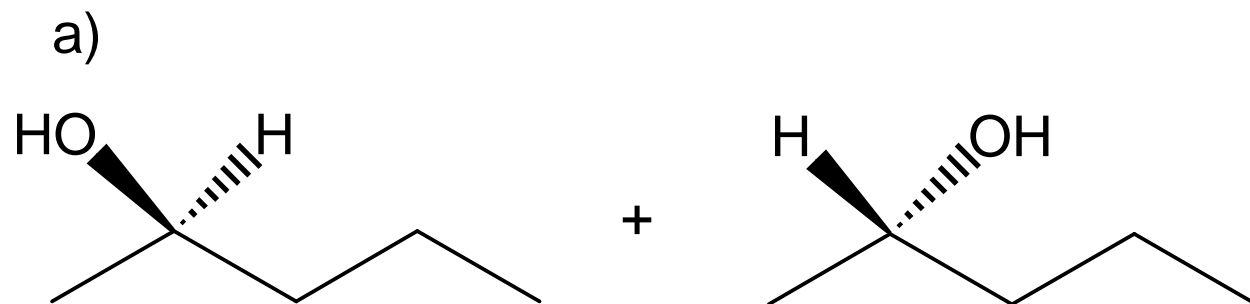


b)



c)

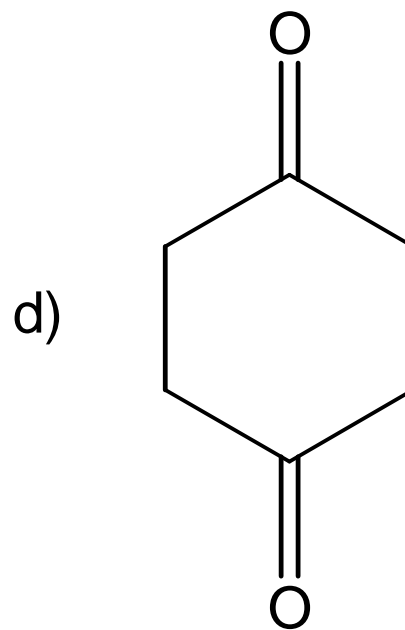
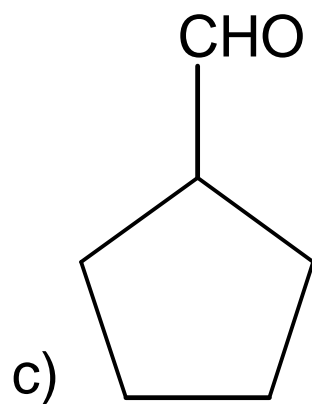
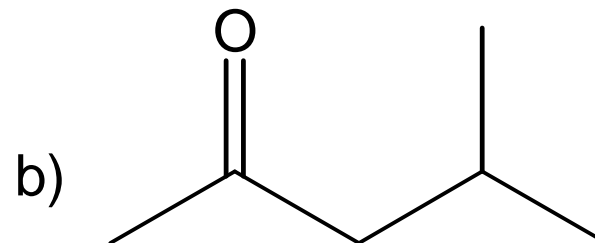
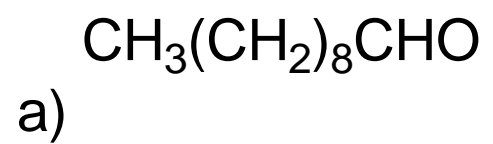
Řešení:



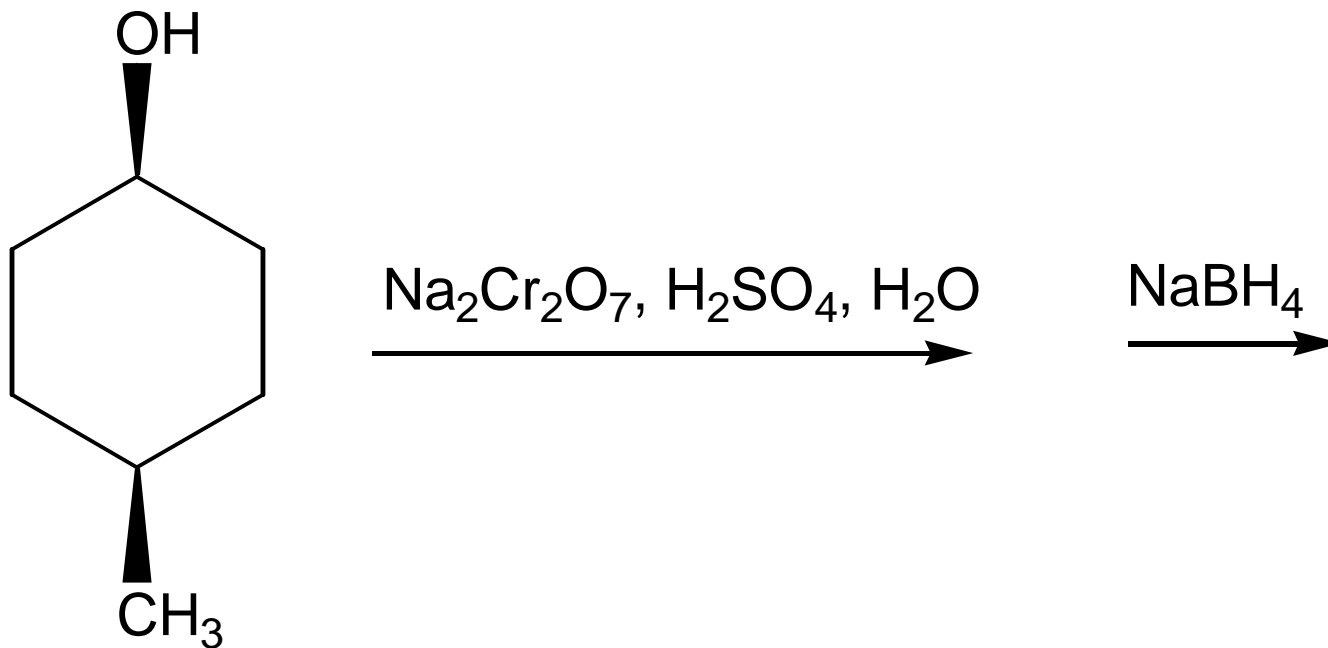
6. Redukce kterých sloučenin poskytnou následující alkoholy ?

- a) 1-dekanol
- b) 4-methyl-2-pentanol
- c) cyklopentylmethanol
- d) 1,4-cyklohexandiol

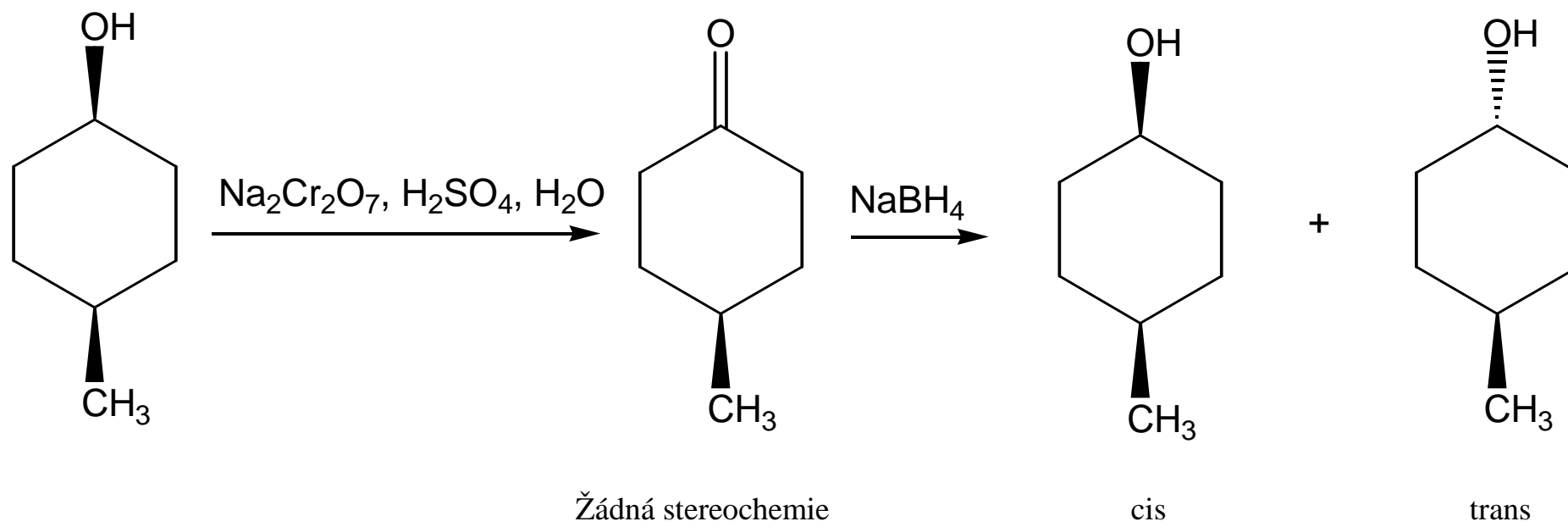
Řešení:



7. Uveďte produkty každého z následujících kroků. Co můžete říci o stereochemii ?



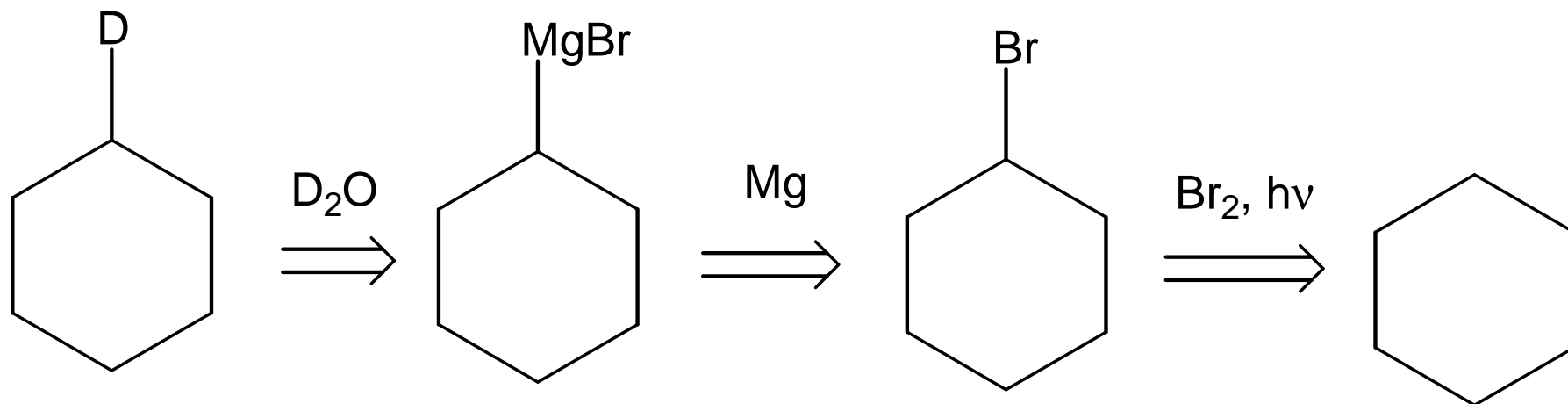
Řešení:



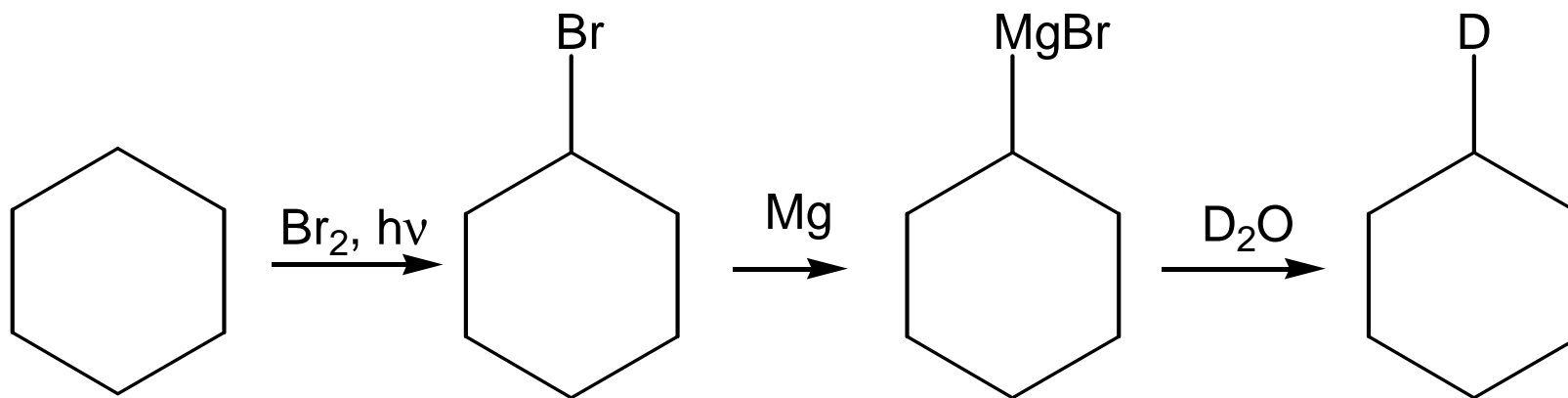
8. Ukažte, jak byste připravili z cyklohexanu monodeuteriocyklohexan.

Řešení:

Retrosyntetická analýza:



Syntéza:



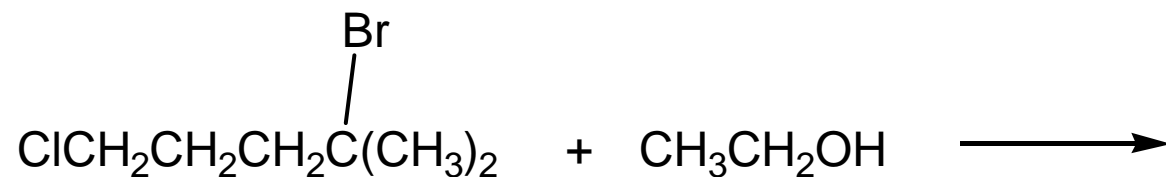
9. Navrhněte, jak byste z 2-brompropanu připravili 2-methyl-1-propanol.

Řešení:

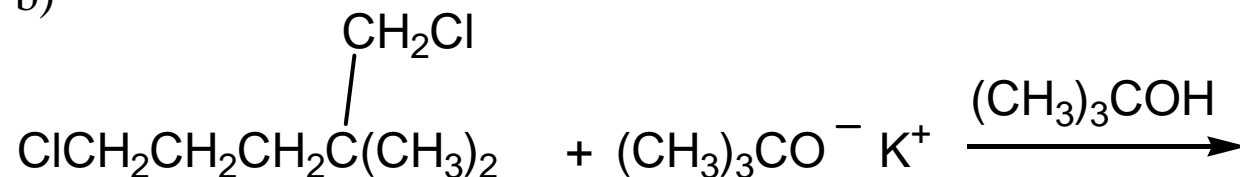


10. Ačkoli se na první pohled zdá, že následující reakce mohou poskytnout více produktů, na základě znalostí reakčního mechanismu je možné jednu z cest vždy vyloučit. Jaké produkty tedy vzniknou ?

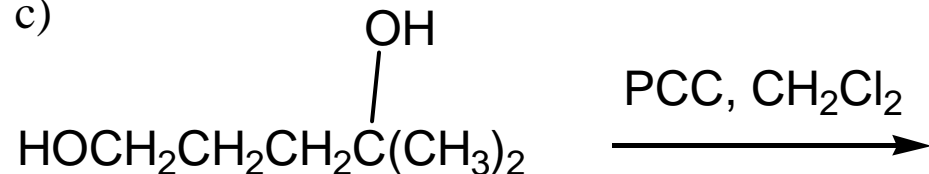
a)



b)

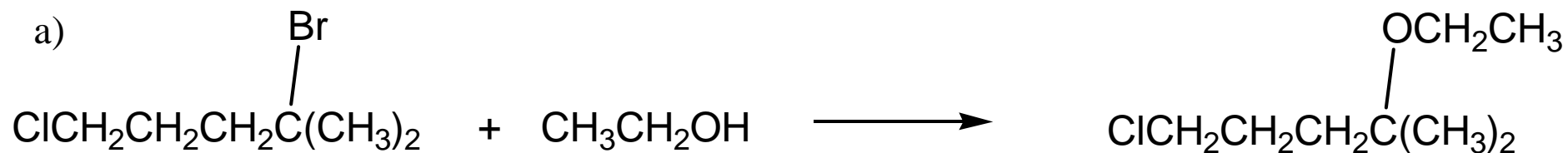


c)

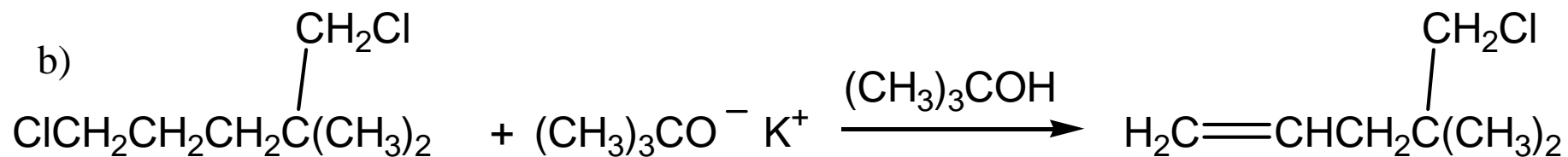


PCC = pyridiniumchlorochromát

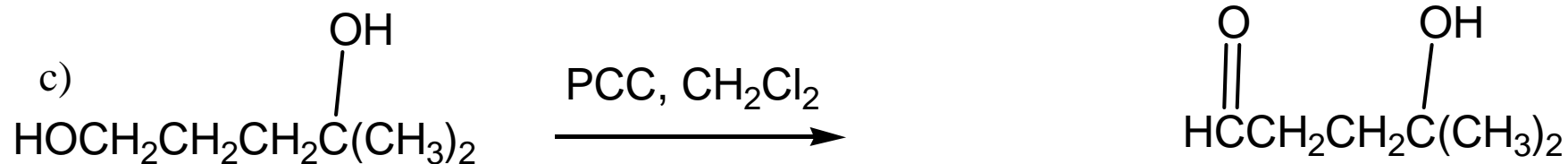
Řešení:



$\text{S}_{\text{N}}1$ reakce



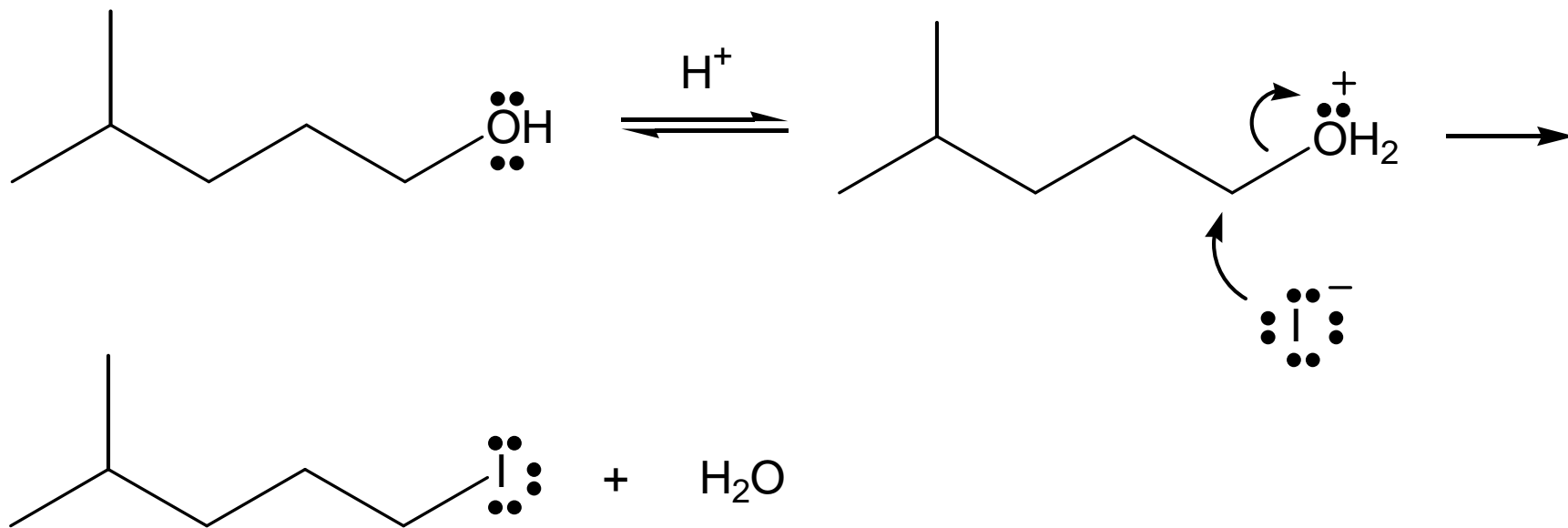
E2 reakce



Druhý hydroxyl je
terciární

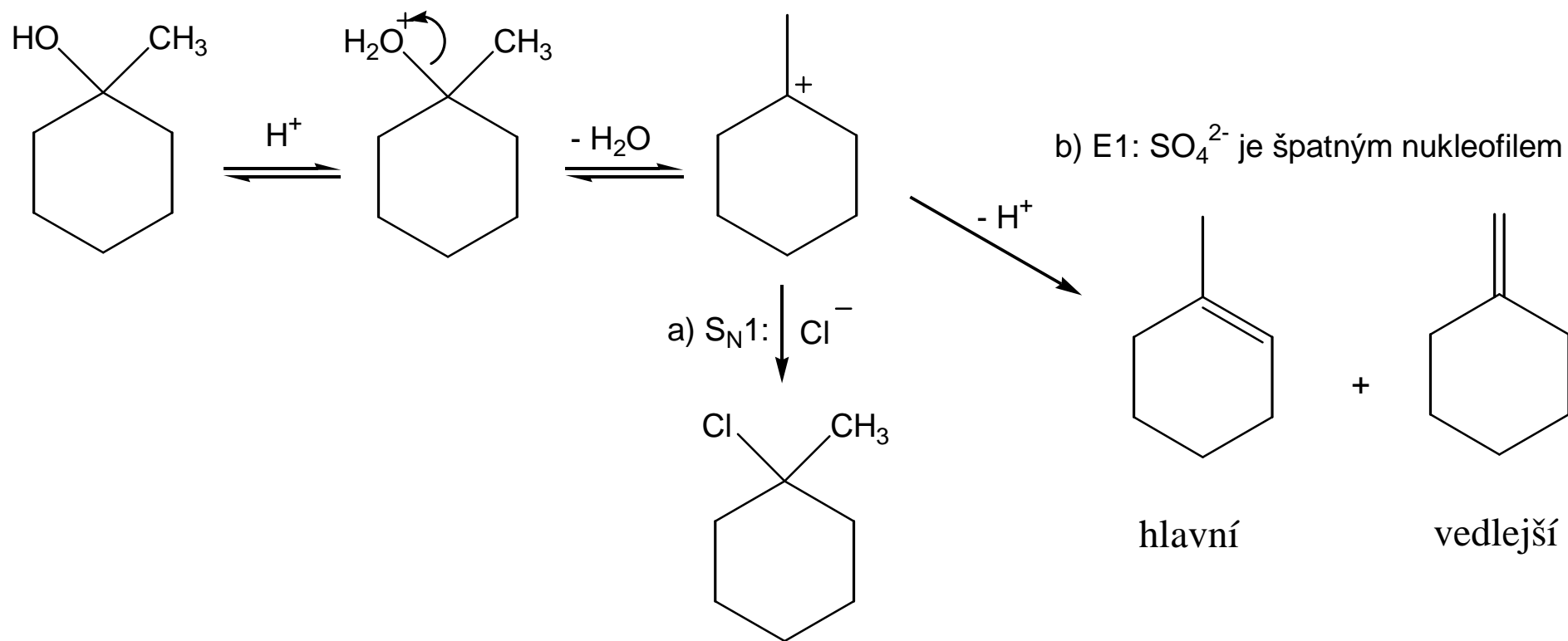
1. Napište, jaký produkt očekáváte z reakce 4-methyl-1-pentanolu s koncentrovanou vodnou kyselinou jodovodíkovou. Nakreslete mechanismus.

Řešení:



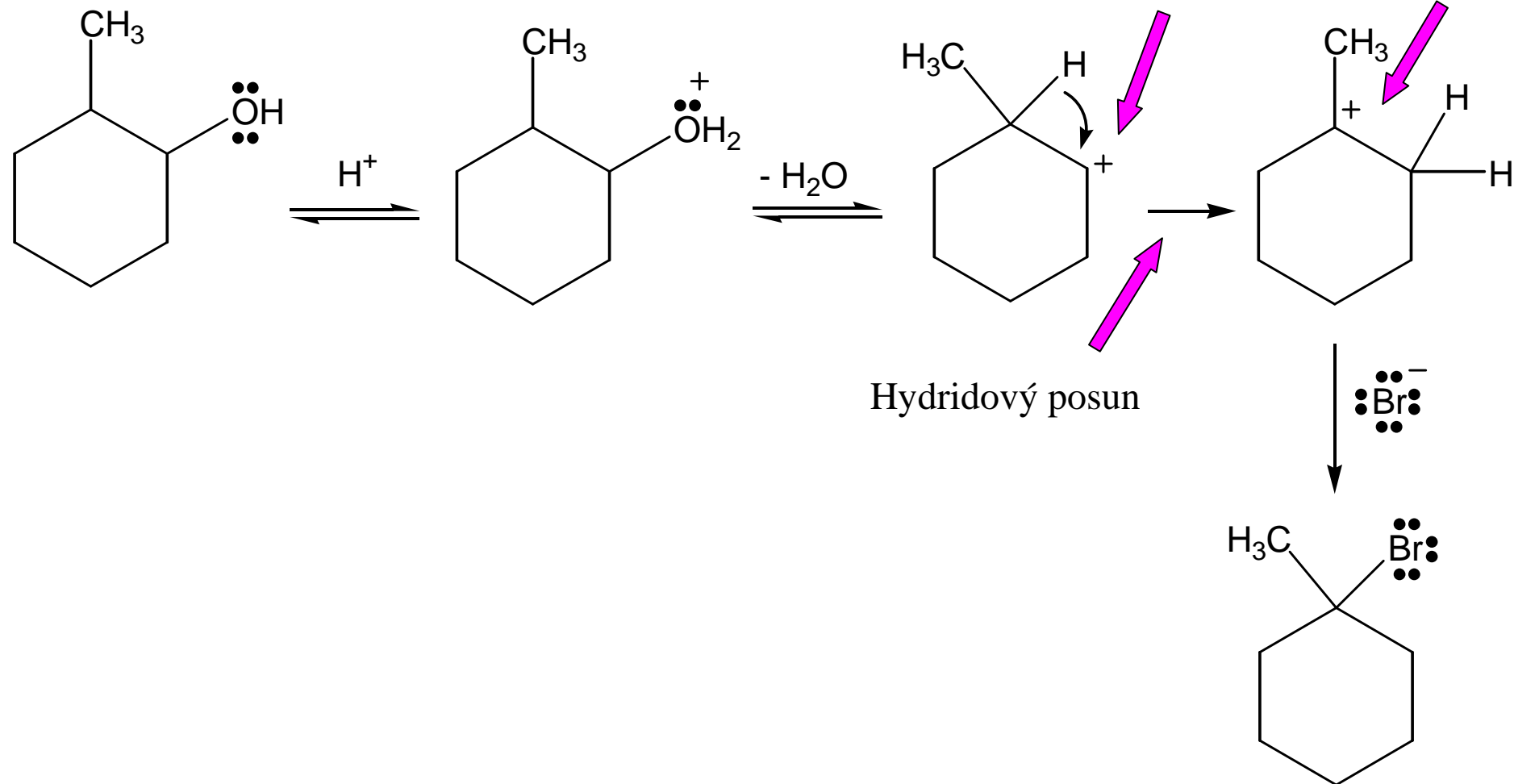
2. Napište struktury produktů reakce 1-methylcyklohexanolu s a) konc. HCl, b) konc. H₂SO₄. Srovnejte mechanismy obou reakcí.

Řešení:



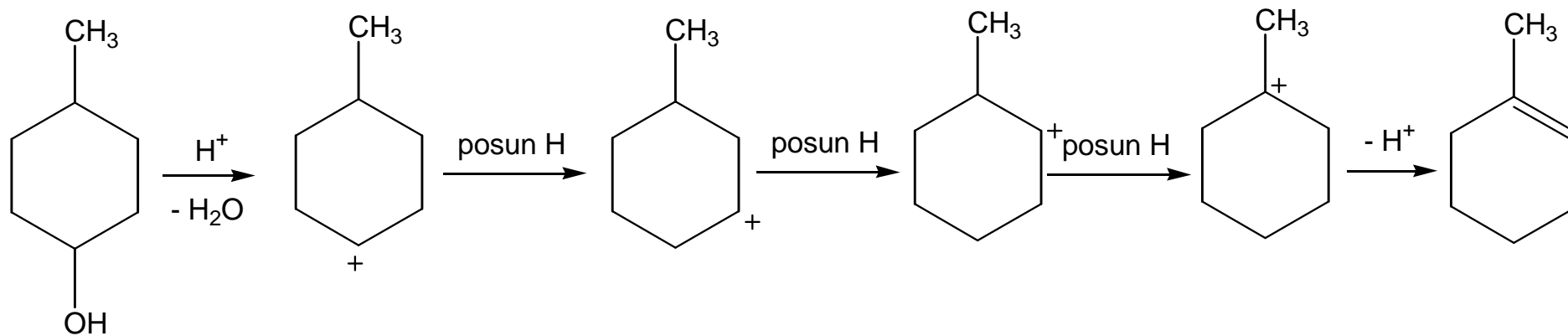
3. 2-Methylcyklohexanol poskytuje reakcí s HBr 1-brom-1-methylcyklohexan.
Vysvětlete na základě mechanismu.

Řešení:

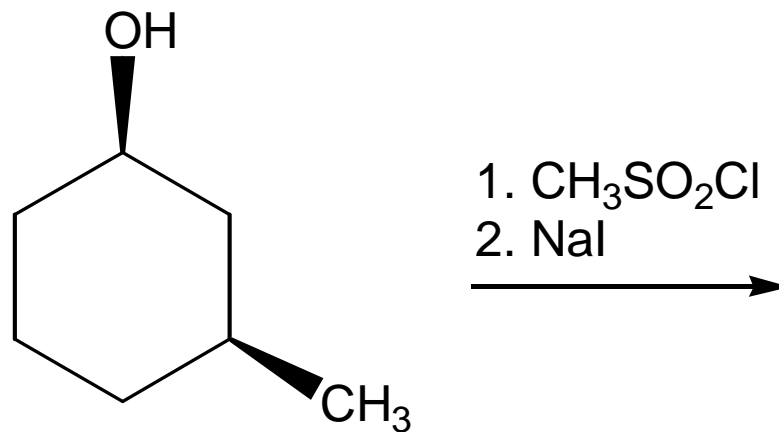


4. Reakcí 4-methylcyklohexanolu s horkou kyselinou vzniká 1-methylcyklohexen.
Vysvětlete pomocí mechanismu.

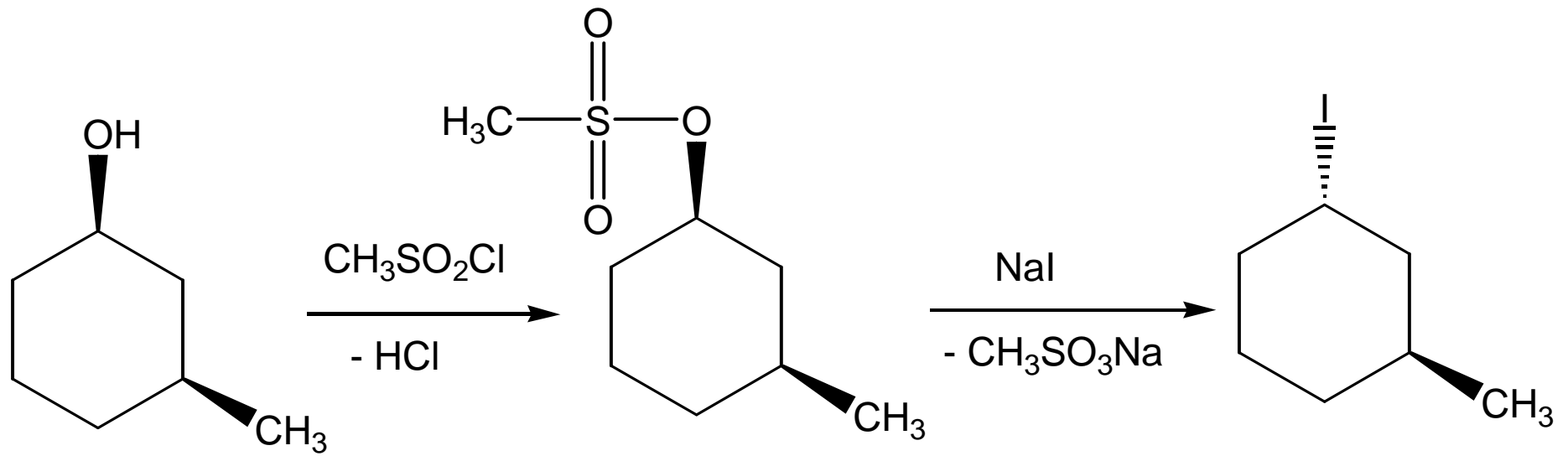
Řešení:



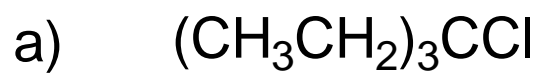
5. Napište produkt následujícího sledu dvou reakcí:



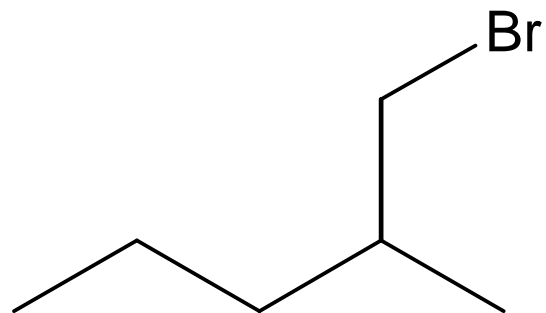
Řešení:



6. Napište, která činidla použijete k přípravě následujících haloalkanů z odpovídajících alkoholů.



b)



Řešení:

a) HCl

b) PBr₃

7. Navrhněte Williamsonovy syntézy pro následující ethery:

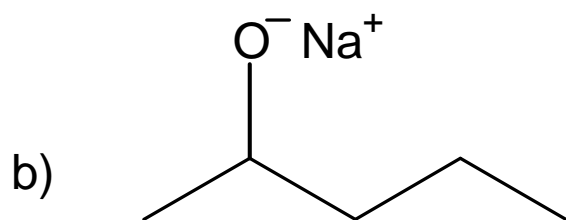
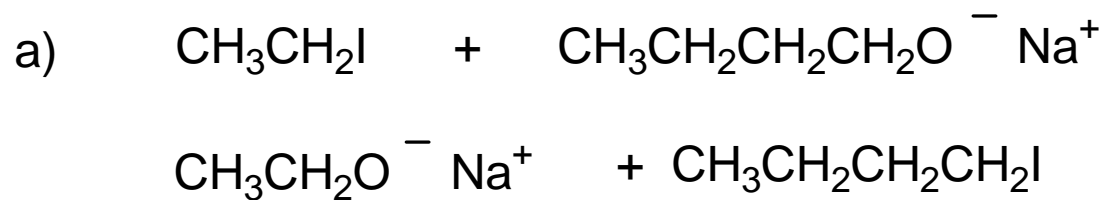
a) 1-ethoxybutan (dvě cesty)

b) 2-methoxypentan (jsou zde také dvě cesty ?)

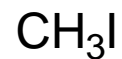
c) propoxycyklohexan

d) 1,4-diethoxybutan

Řešení:



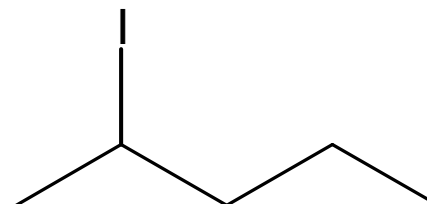
+



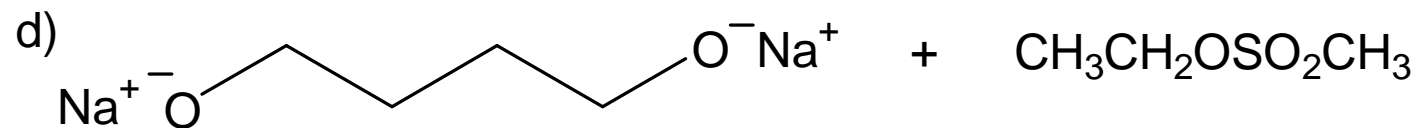
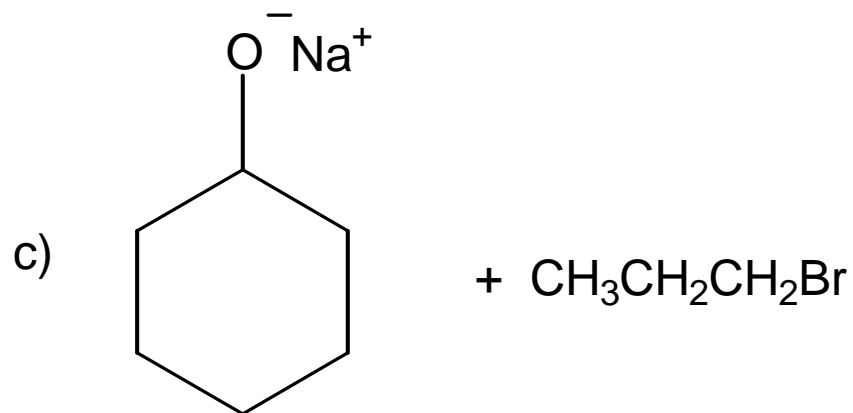
Lepší



+

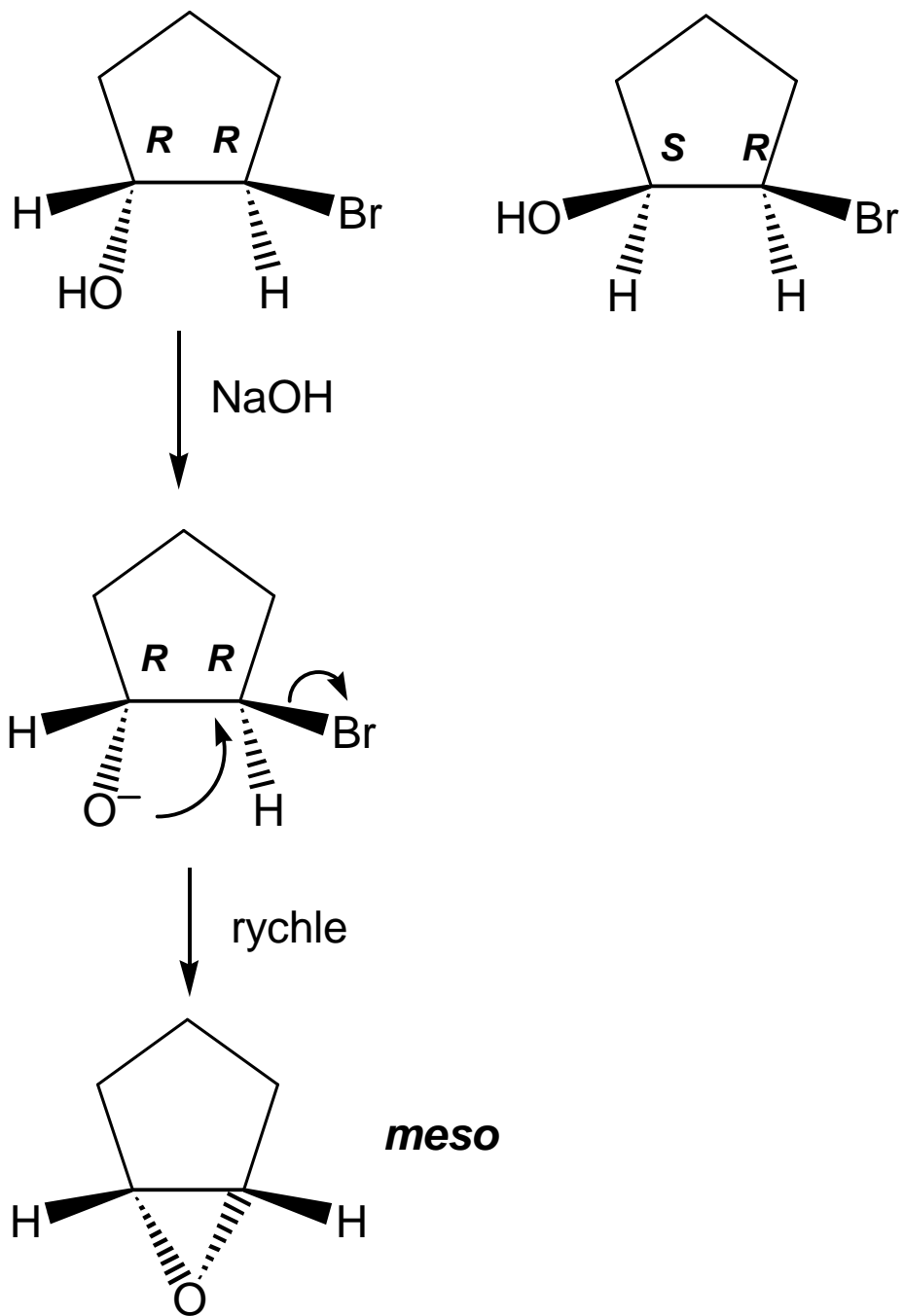


Horší:
konkurenční E2
reakce

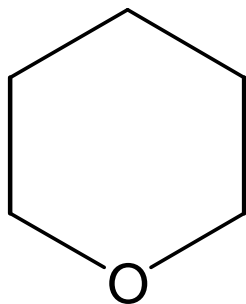


8. (1*R*, 2*R*)-2-bromcyklopentanol reaguje rychle s hydroxidem sodným na opticky neaktivní produkt, naproti tomu (1*S*, 2*R*) izomer je mnohem méně reaktivní. Vyvětlete.

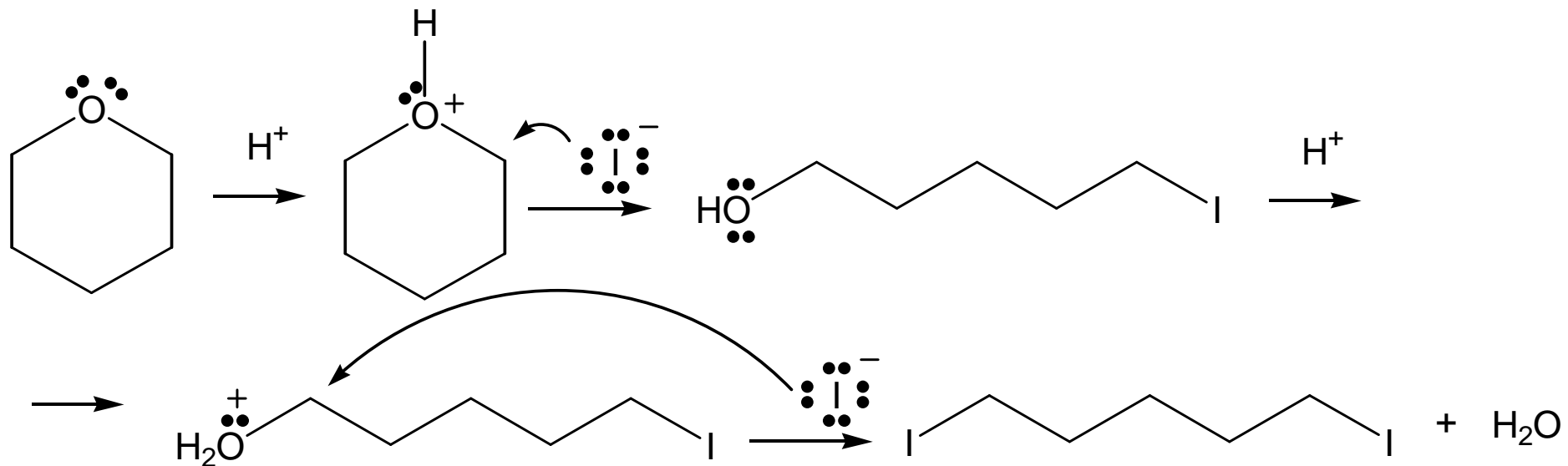
Řešení:



9. Reakce oxacyklohexanu (tetrahydropyranu) s horkou koncentrovanou kyselinou jodovodíkovou dává 1,5-dijodpentan. Navrhněte mechanismus.

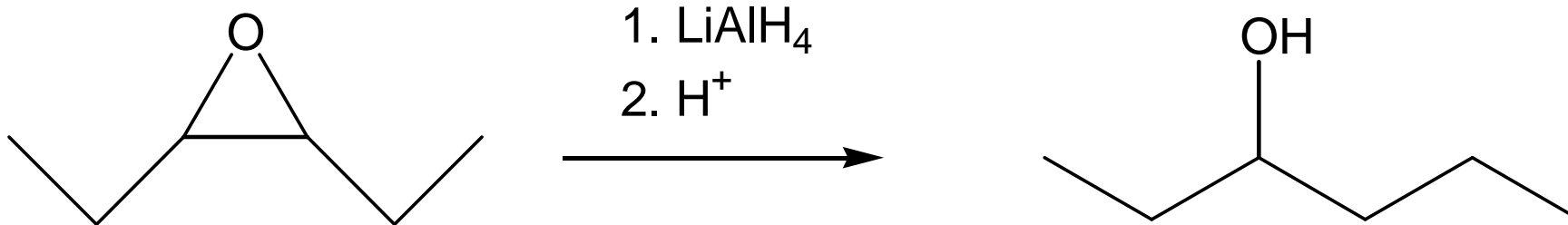


Řešení:



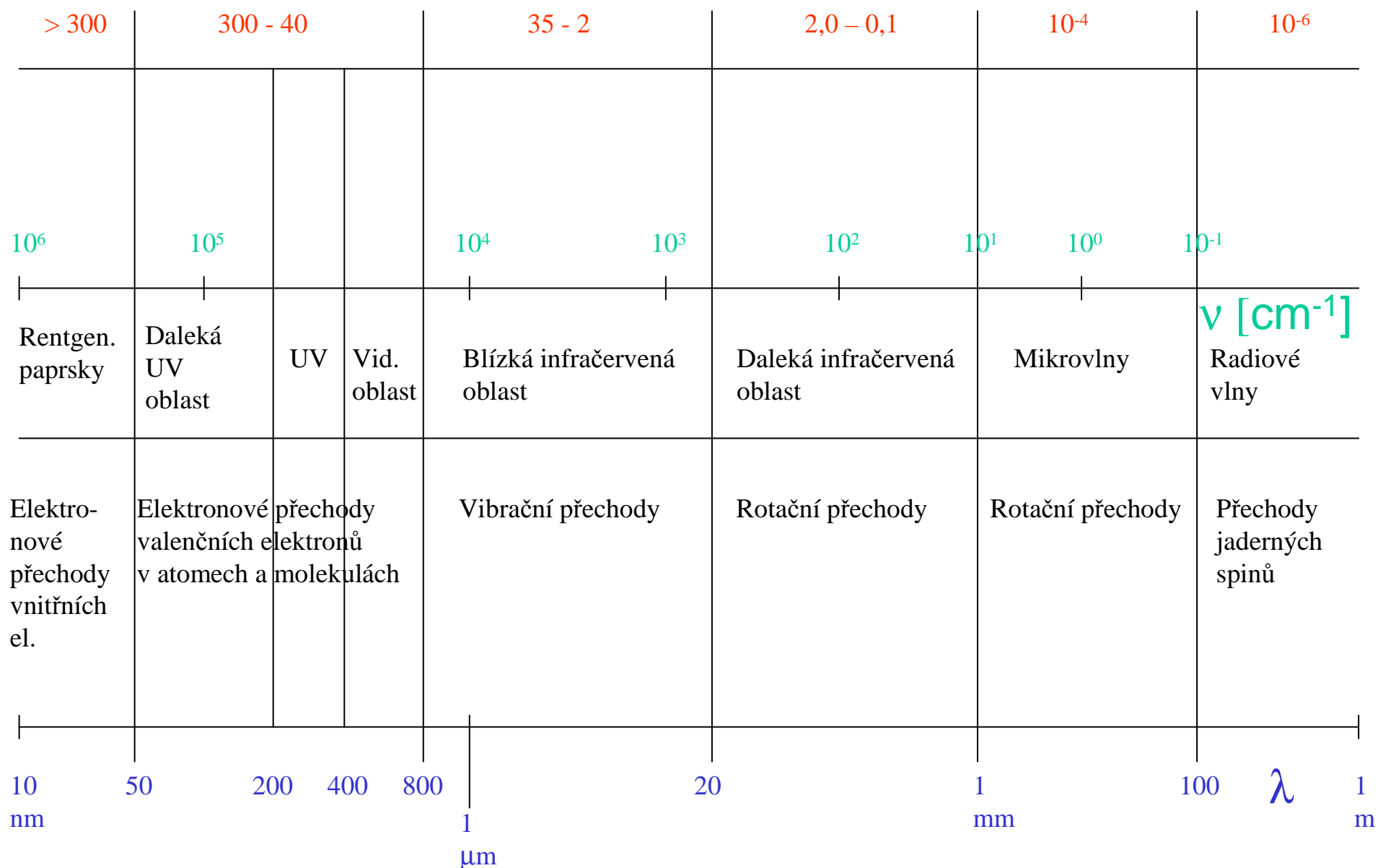
10. Z kterého substituovaného oxacyklopropanu připravíte jako jediný produkt 3-hexanol ? Jaké činidlo nebo činidla použijete ?

Řešení:



1. Jaká forma elektromagnetického záření bude minimálně nutná k iniciaci radikálové chlorace methanu ? Použijte hodnotu $DH^\circ_{Cl-Cl} = 58 \text{ kcal/mol}$ a schéma:

$\Delta E \text{ [kcal/mol]}$



Řešení:

Hodnota 58 kcal/mol pro disociaci vazby v Cl_2 , která je nutná pro iniciaci chlorace, spadá do energetického rozsahu UV/VIS záření (vlnová délka 493 nm), proto je chlorace možná při iniciaci ultrafialovým nebo dokonce již intenzivním slunečním světlem.

2. Vypočtete, při jakých hodnotách v ppm budou signály protonů ve spektru 2,2-dimethyl-1-propanolu, měřeného při 90 MHz, když jsou posunuty proti signálu tetramethylsilanu o 80, 162 a 293 Hz směrem k nižšímu poli.

Řešení:

Chemický
posun [ppm] :

$$\delta = \frac{\text{Vzdálenost píku od signálu standardu [Hz]}}{\text{Frekvence spektrometru pro příslušné jádro [MHz]}}$$

Dosazením našich hodnot získáváme pro uvedené tři signály:

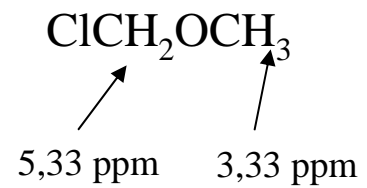
$$80/90 = 0,89 \text{ ppm}$$

$$162/90 = 1,8 \text{ ppm}$$

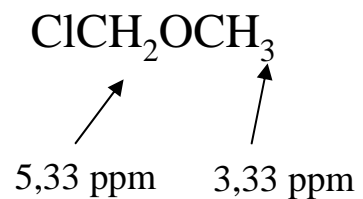
$$293/90 = 3,26 \text{ ppm}$$

Všímněte si, že hodnoty ppm jsou uváděny maximálně na dvě desetinná místa !

3. Vysvětlete přiřazení signálů (t.j. proč není obrácené) protonům ve spektru chlor(methoxy)methanu:



Řešení:



Protony CH₂ skupiny leží mezi dvěma elektrony odtahujícími substituenty, budou tedy více odstíněny (posun ve spektru doleva, ve směru vyšších hodnot ppm) než protony methylové skupiny, která sousedí jen s jedním elektrony odtahujícím substituentem.

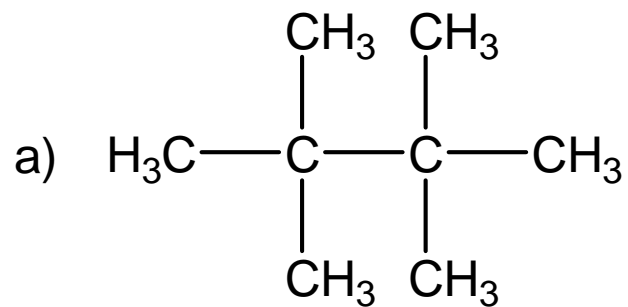
4. Kolik signálů budete očekávat v ^1H NMR spektrech těchto látek:

a) 2,2,3,3-tetramethylbutan

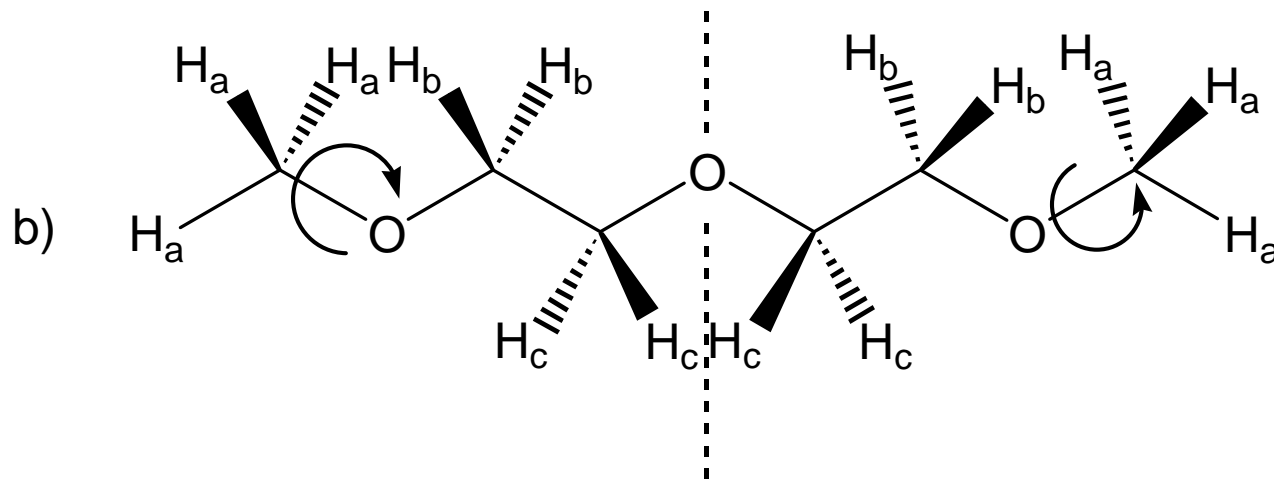
b) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

c) oxacyklopropan

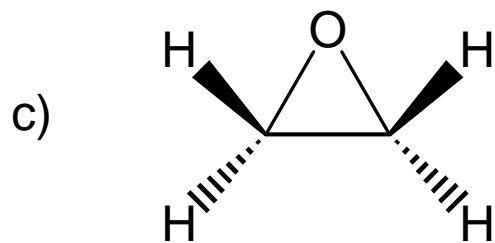
Řešení:



Jeden signál



Tři signály



Jeden signál

5. Dva z možných konstitučních izomerů molekulového vzorce $C_5H_{12}O$ (mohou to být nasycené lineární nebo větvené alkoholy nebo ethery) mají následující 1H NMR spektra. Odvoďte strukturu obou izomerů.

A: $\delta = 1,19$ (s, 9 H), 3,21 (s, 3H) ppm

B: $\delta = 0,93$ (t, 3H), 1,20 (t, 3H), 1,60 (sextet, 2H), 3,37 (t, 2H), 3,47 (q, 2H) ppm

Řešení:

A: $\delta = 1,19$ (s, 9 H), 3,21 (s, 3H) ppm

Ve spektru není pík o intenzitě 1H, není to tedy alkohol, ale ether. Jen dva singlety na 12 vodíků značí, že molekula je velice symetrická. Chemický posun 3,21 ppm druhého singletu ukazuje, že (patrně) methyl je vázán na etherový kyslík. Po odečtení fragmentu CH_3O od vzorce zůstává C_4H_9 . Protože všechny protony v tomto druhém fragmentu musí být ekvivalentní, nabízí se tři methylové skupiny na jednom uhlíku, což skutečně dává druhý fragment: C_4H_9 . Struktura je tedy:



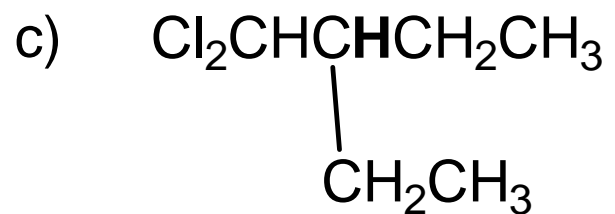
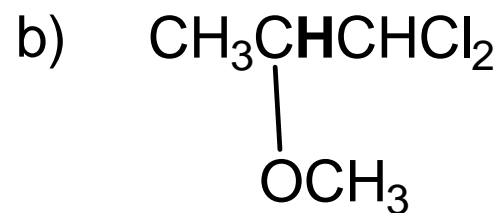
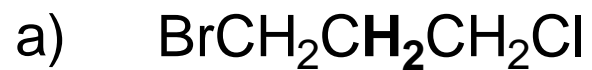
B: $\delta = 0,93$ (t, 3H), 1,20 (t, 3H), 1,60 (sextet, 2H), 3,37 (t, 2H), 3,47 (q, 2H) ppm

I tato látka je ether. Dva signály nad 3 ppm, triplet a kvartet, ukazují na CH_2 skupiny vázané ke kyslíku. Látka tedy obsahuje fragment $\text{XCH}_2\text{OCH}_2\text{Y}$, X a Y musí být odlišné. Ze štěpení CH_2 skupin vyplývá, že jedna ze skupin X nebo Y musí dále obsahovat CH_3 (štěpení na kvartet) a druhá další CH_2 skupinu (štěpení na triplet). To dává fragment $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, po odečtení od molekulového vzorce zbývá CH_3 . Připojíme-li tuto methylovou skupinu k volné valenci získáváme

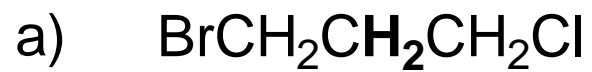


Kontrola navrženou strukturu potvrzuje, sextet patří CH_2 skupině mezi jinou CH_2 skupinou a CH_3 skupinou, i v ostatním navržená struktura souhlasí.

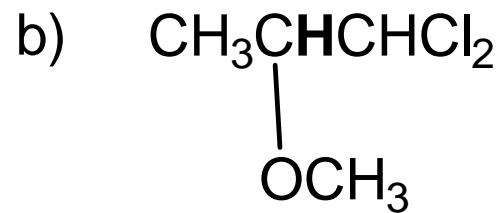
6. Předpovězte multiplicitu (z kolika čar se bude skládat) signálů tučně vyznačených vodíků, uvažte alternativy.



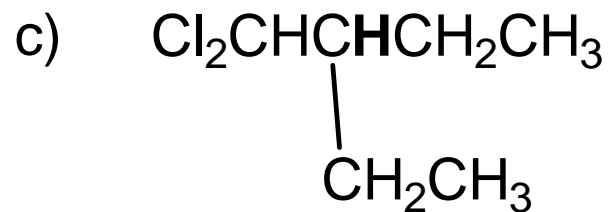
Řešení:



Kvintet nebo triplet tripletů

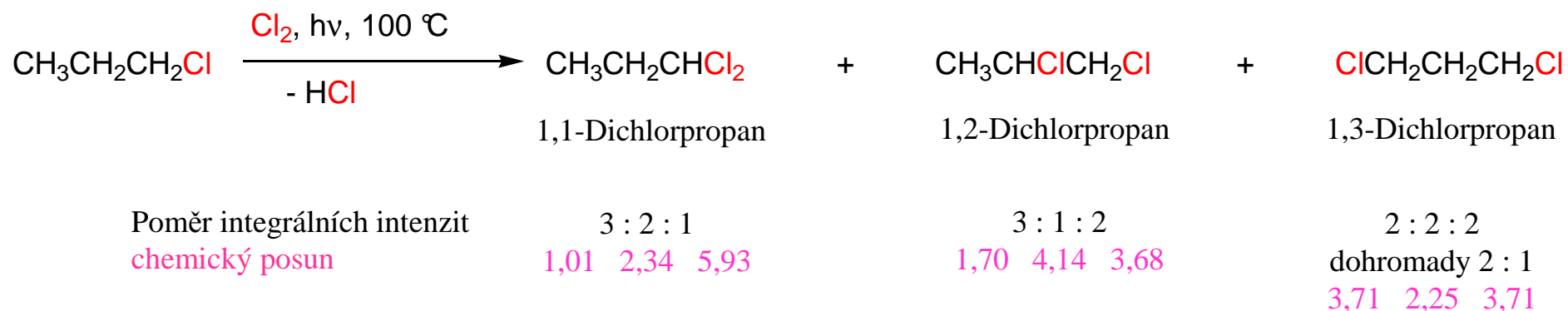


Dublet kvartetů

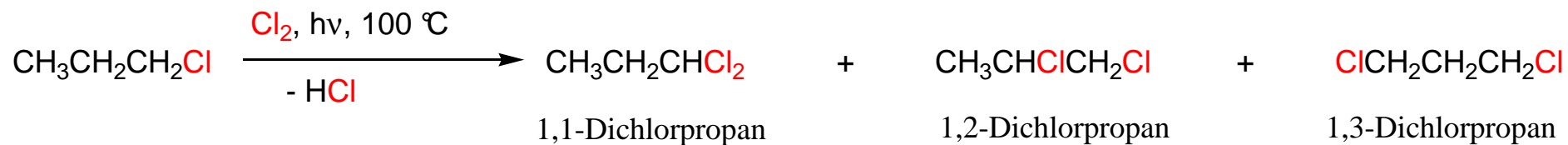


Dublet kvintetů

7. Je možné rozlišit produkty chlorace chlorpropanu nejen na základě chemických posunů a integrálních intenzit (přednáška) ale i na základě multiplicit signálů (na spektrometru s frekvencí alespoň 300 MHz) ?



Řešení:



Ano:

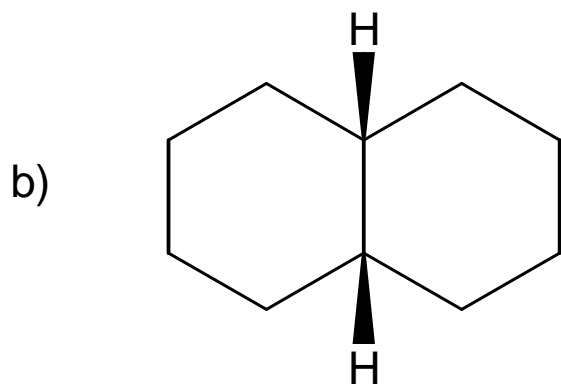
1,01(t) 2,34(dq) 5,93(t) 1,70(d) 4,14(ddq) 3,68 3,71(t) 2,25(quin)
(dva dd)

Poznámka: u 1,2 dichlorpropanu nejsou protony CH₂ skupiny mezi dvěma chlory ekvivalentní z důvodů, které nebyly v přednášce probírány.

8. Kolik píků byste očekávali v ^{13}C NMR spektrech (dekaplovaných od protonů) následujících látek:

(Nápověda: hledejte symetrii molekul)

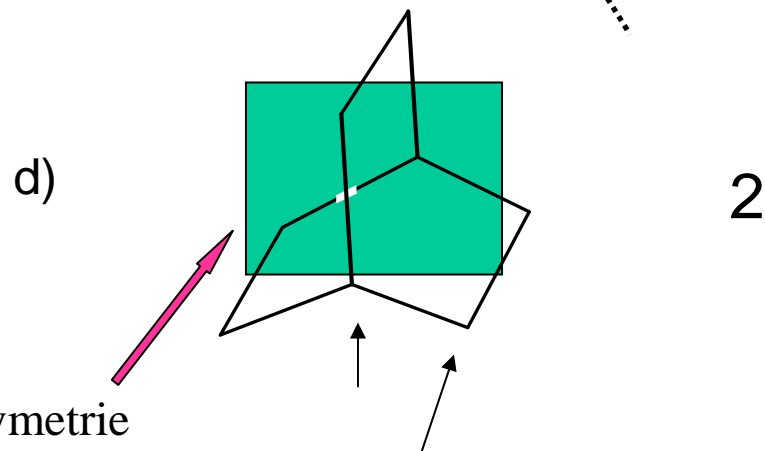
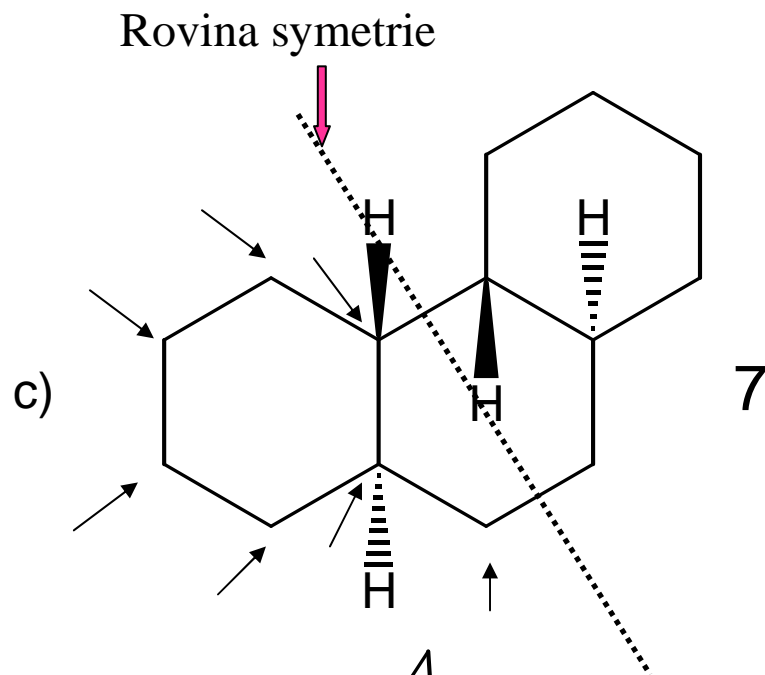
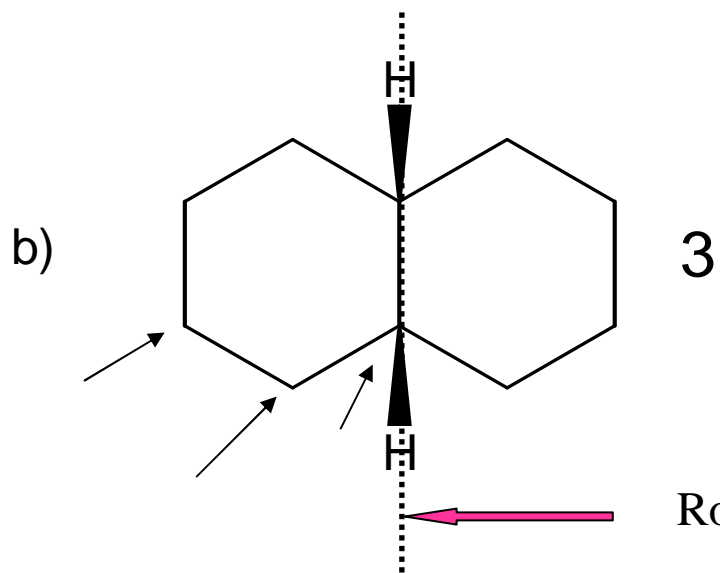
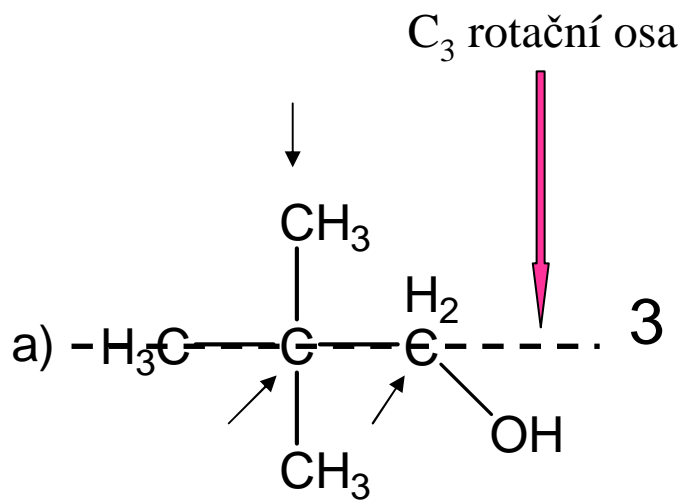
a) 2,2-dimethyl-1-propanol



c) 

d) 

Řešení:



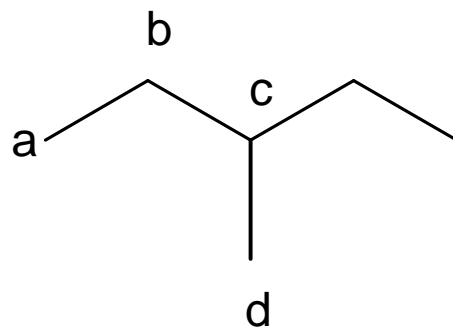
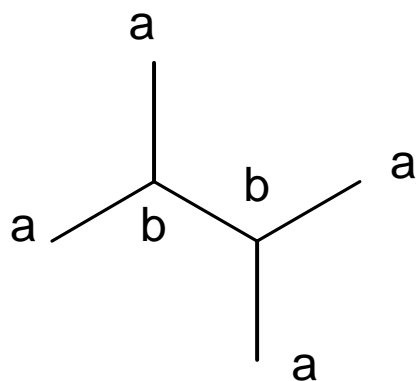
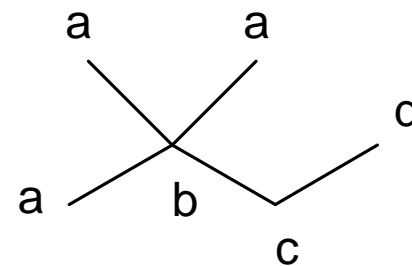
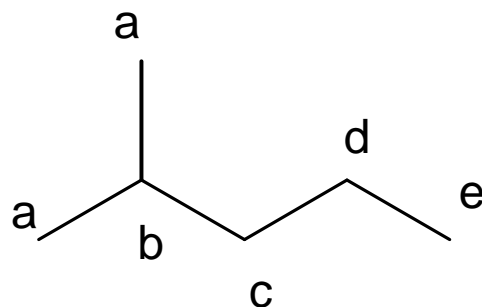
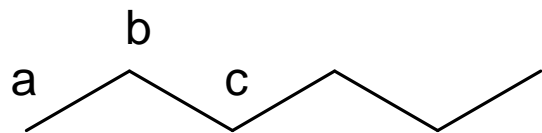
3

7

2

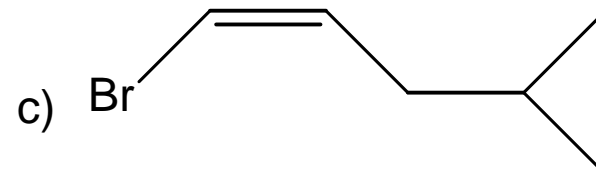
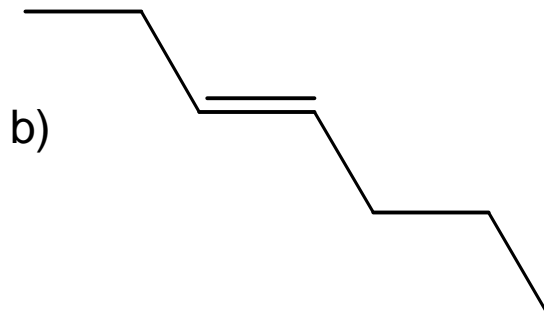
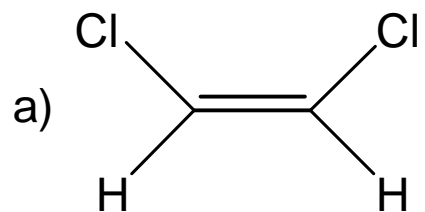
9. Jeden z pěti možných izomerů C_6H_{14} má v ^{13}C NMR spektru tři signály na $\delta = 13,7$; $22,7$ a $31,7$ ppm. Odvoďte jeho strukturu.

Řešení:

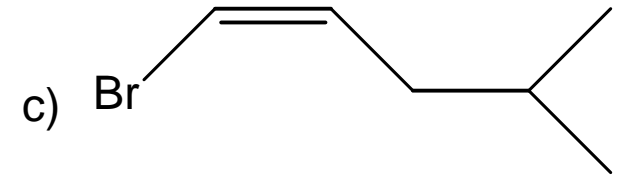
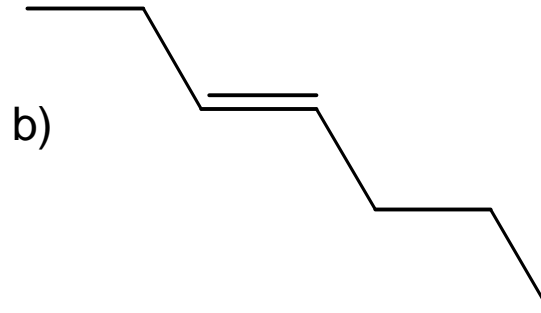
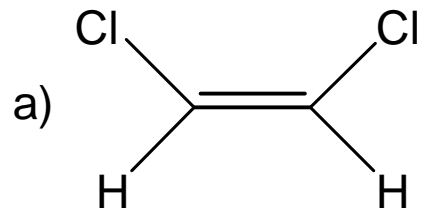


Pouze lineární n-hexan má právě tři chemicky různé uhlíkové atomy.

1. Pojmenujte tyto alkeny



Řešení:

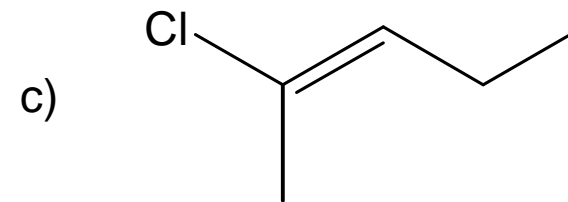
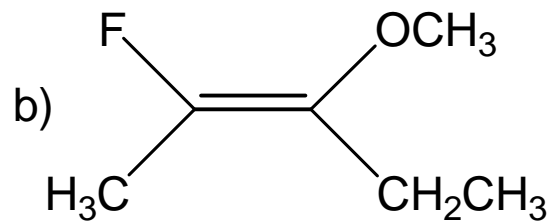
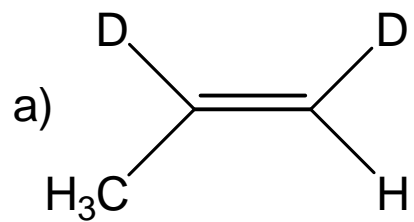


a) *cis*-1,2-dichlorethen

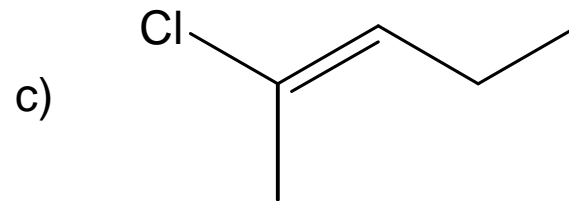
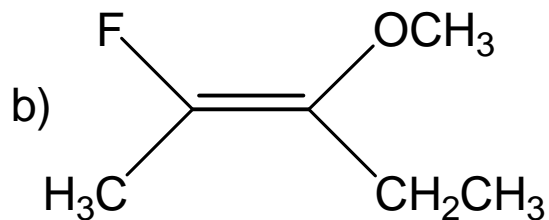
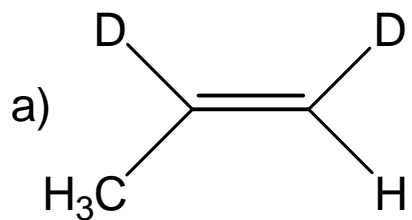
b) *trans*-3-hepten

c) *cis*-1-brom-4-methyl-1-penten

2. Pojmenujte tyto alkeny



Řešení:



a) (*E*)-1,2-dideuterio-1-propen

b) (*Z*)-2-fluor-3-methoxy-2-penten

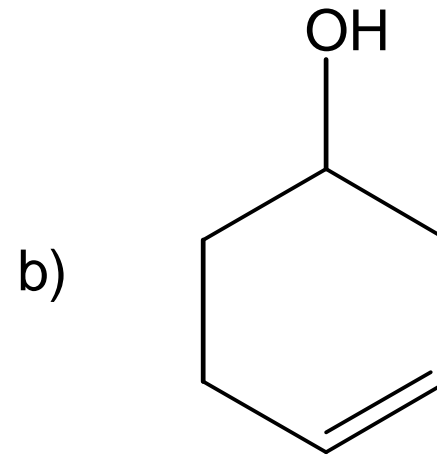
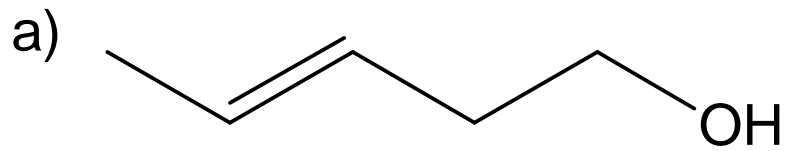
c) (*E*)-2-chlor-2-penten

3. Nakrestete strukturu následujících látek:

a) *trans*-3-penten-1-ol

b) 3-cyklohexenol.

Řešení:

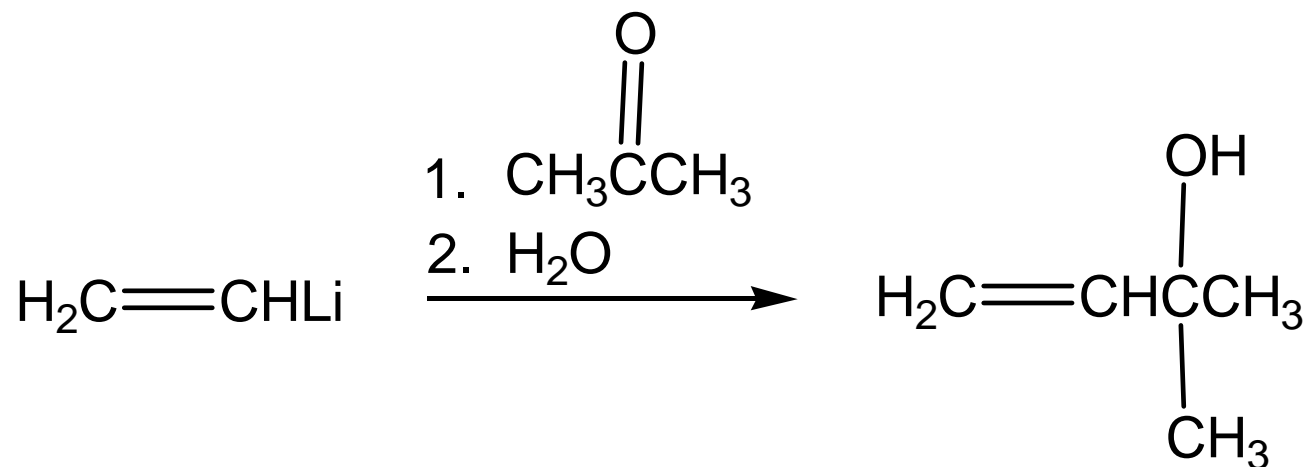
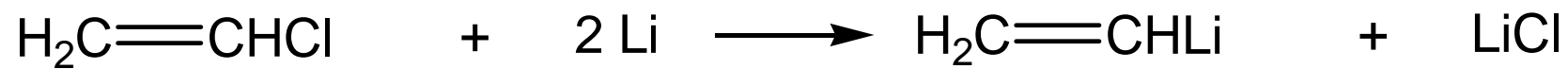


a) *trans*-3-penten-1-ol

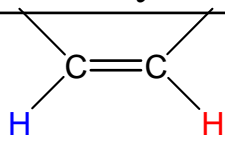
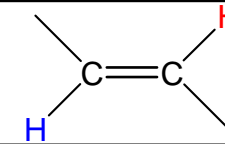
b) 3-cyklohexenol.

4. Napište rovnici přípravy ethenyllithia z chlorethenu a lithia. Jaká látka vznikne reakcí ethenyllithia s propanonem (acetonem), následovanou reakcí s vodou ?

Řešení:

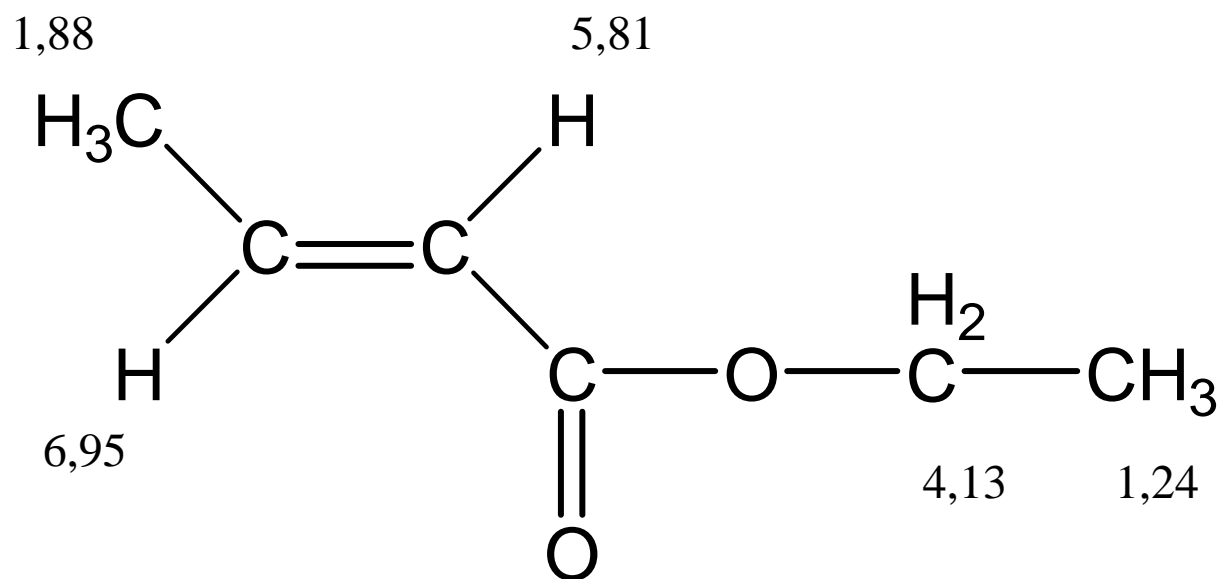


5. Ethyl(2-butenoát) neboli ethylkrotonát, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, má následující ^1H NMR spektrum: $\delta = 6,95$ (dq, $J = 16$ Hz, 6,8 Hz; 1H); 5,81 (dq, $J = 16$ Hz, 1,7 Hz, 1H); 4,13 (q, $J = 7$ Hz, 2H); 1,88 (dd, $J = 6,8$ Hz, 1,7 Hz, 3H); 1,24 (t, $J = 7$ Hz, 3H) ppm. Proveďte přiřazení signálů k vodíkům v molekule a určete, jsou-li substituenty na dvojně vazbě *cis* nebo *trans* s použitím tabulky:

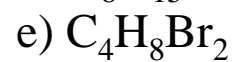
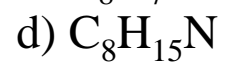
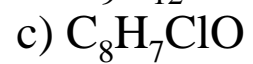
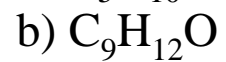
		J	[Hz]
Typ struktury	Název interakce	Rozsah	Typická
	Vicinální, <i>cis</i>	6-14	10
	Vicinální, <i>trans</i>	11-18	16

Řešení:

^1H NMR spektrum: $\delta = 6,95$ (dq, $J = 16$ Hz, $6,8$ Hz; 1H); $5,81$ (dq, $J = 16$ Hz, $1,7$ Hz, 1H); $4,13$ (q, $J = 7$ Hz, 2H); $1,88$ (dd, $J = 6,8$ Hz, $1,7$ Hz, 3H); $1,24$ (t, $J = 7$ Hz, 3H) ppm.



6. Vypočtěte stupeň nenasycenosti látek s následujícími molekulárními vzorci:



Řešení:

a) C_5H_{10} 1

b) $C_9H_{12}O$ 4

c) C_8H_7ClO 5

d) $C_8H_{15}N$ 2

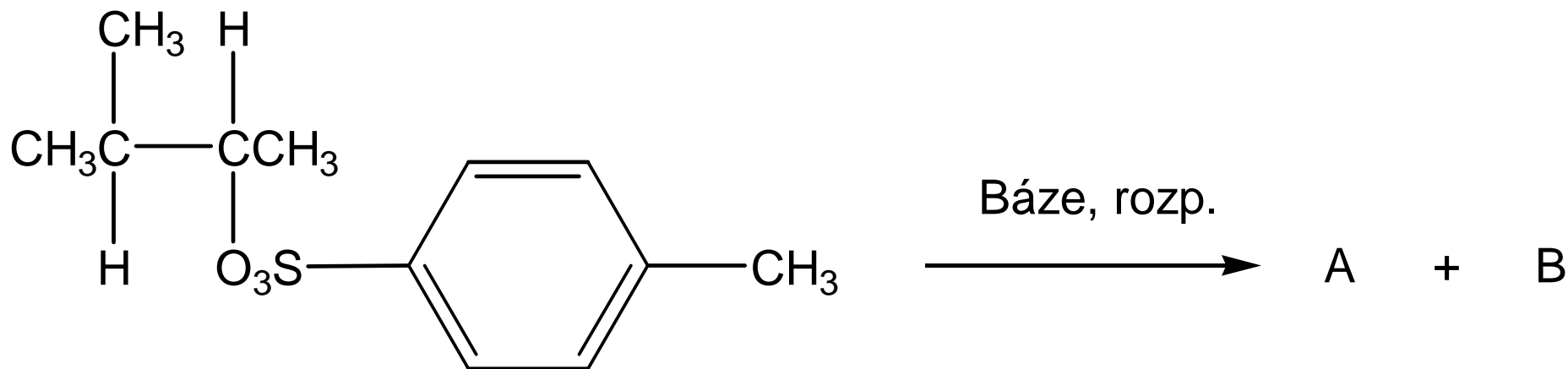
e) $C_4H_8Br_2$ 0

7. Seřad'te následující alkeny v pořadí rostoucí stability dvojné vazby k hydrogenaci (pořadí klesající velikosti hydrogenačního tepla): 2,3-dimethyl-2-buten, *cis*-3-hexen, *trans*-4-okten, 1-hexen.

Řešení:

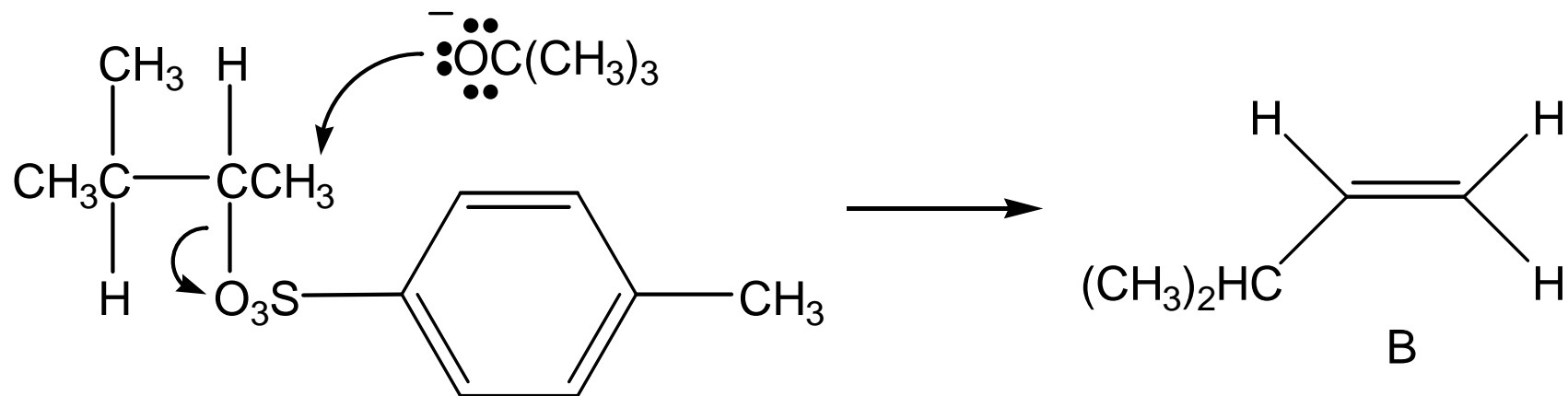
1-hexen < *cis*-3-hexen < *trans*-4-okten < 2,3-dimethyl-2-buten

8. Jestliže se následující reakce provede s *tert*-butoxidem jako bází v *tert*-butylalkoholu, vzniknou dva produkty A a B v poměru 23:77. Provedení reakce stejné sloučeniny s ethoxidem jako bází v ethanolu dává poměr A ku B 82:18. Určete produkty A a B a vysvětlete.

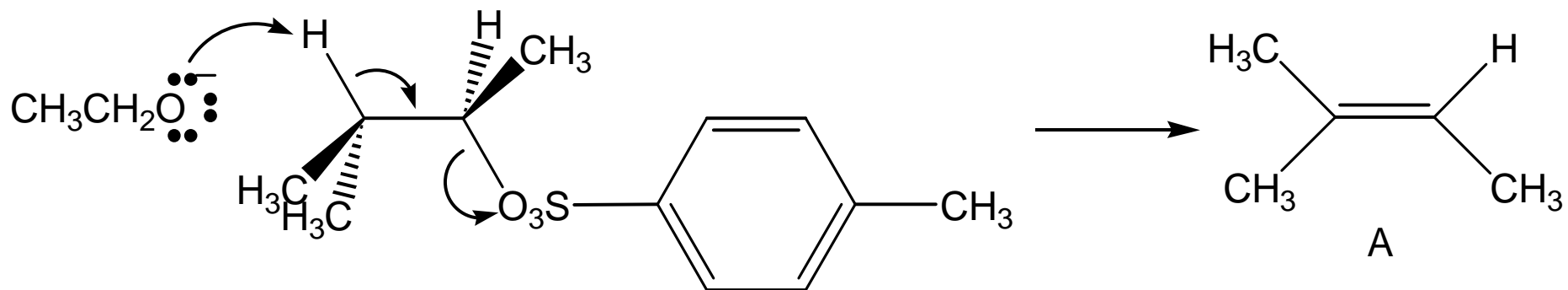


Řešení:

S *tert*-butoxidem jsou napadány protony snadno přístupné methylové skupiny a převládá produkt eliminace podle Hofmannova pravidla, B.

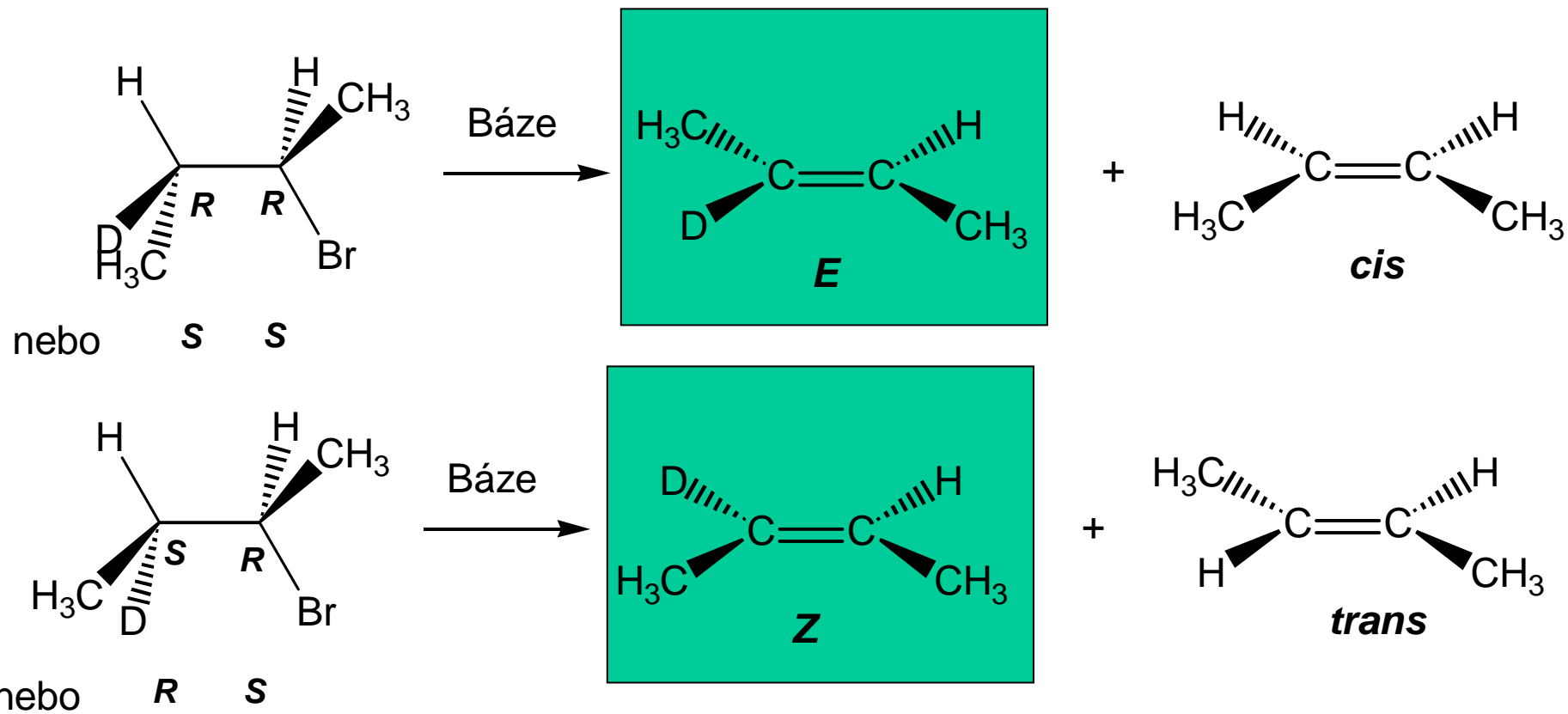


S ethoxidem se odštěpuje proton na terciárním uhlíku vedle uhlíku s odstupující skupinou a převládá termodynamicky stabilnější produkt eliminace podle Zajcevova pravidla, A.



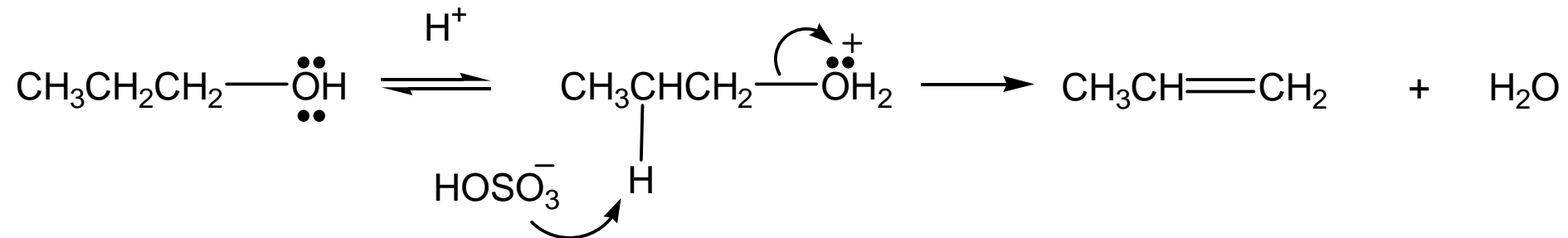
9. Který diastereomer 2-brom-3-deuteriobutanu dává E2 eliminací (*E*)-2-deuterio-2-buten a který diastereomer dává *Z* izomer ?

Řešení:



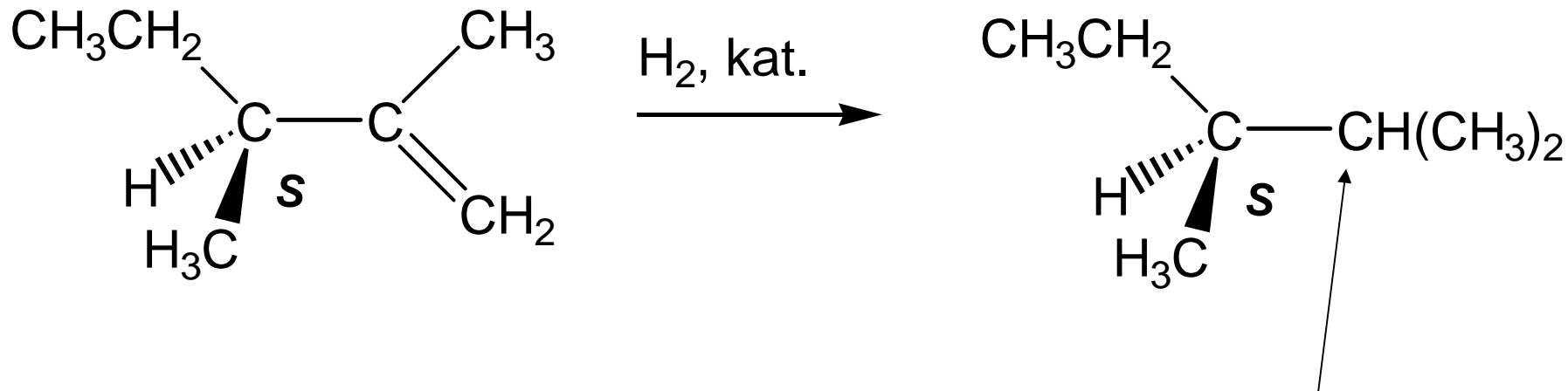
10. Navrhněte mechanismus vzniku propenu z 1-propanolu reakcí s horkou koncentrovanou kyselinou sírovou.

Řešení:



1. Katalytická hydrogenace (*S*)-2,3-dimethyl-1-pentenu poskytuje pouze jeden, a to opticky aktivní produkt. Určete který a vysvětlete.

Řešení:



Tento uhlík není novým
stereocentrem, reakce
stávající stereocentrum
neovlivňuje

2. Napište, jaké látky vzniknou adicí HBr na

a) 1-hexen

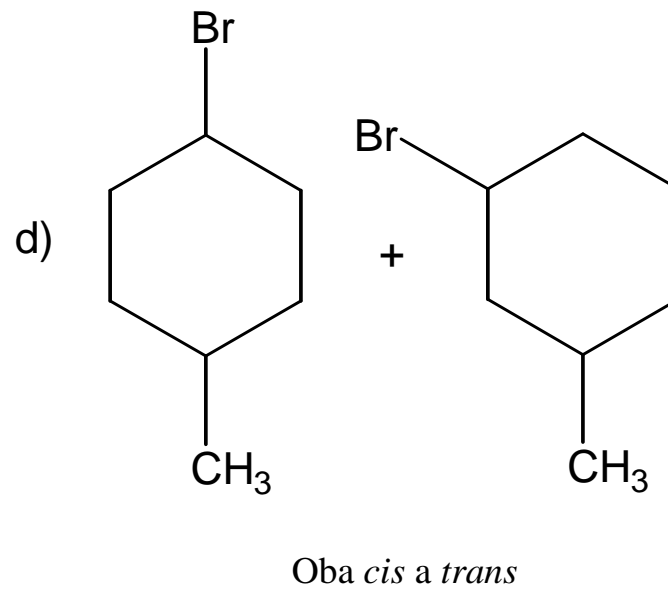
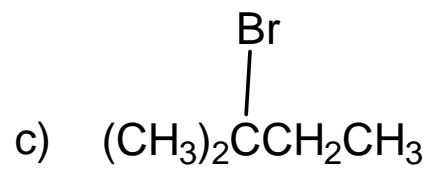
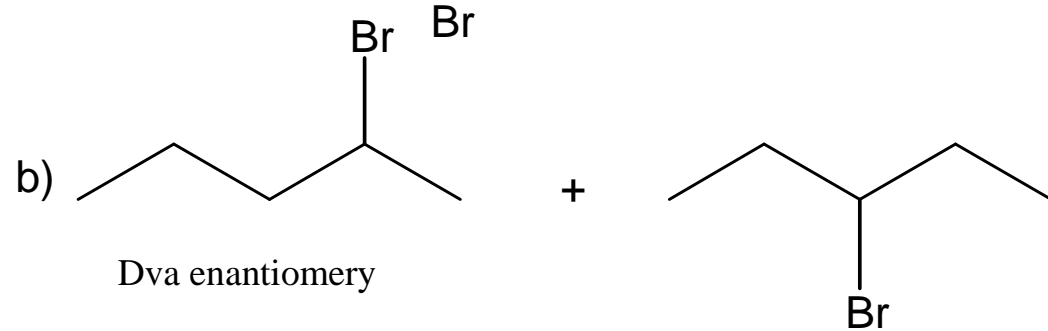
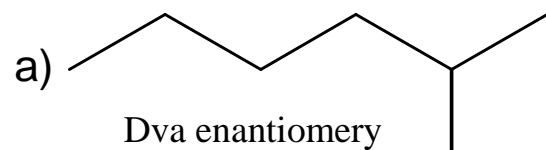
b) *trans*-2-penten

c) 2-methyl-2-buten

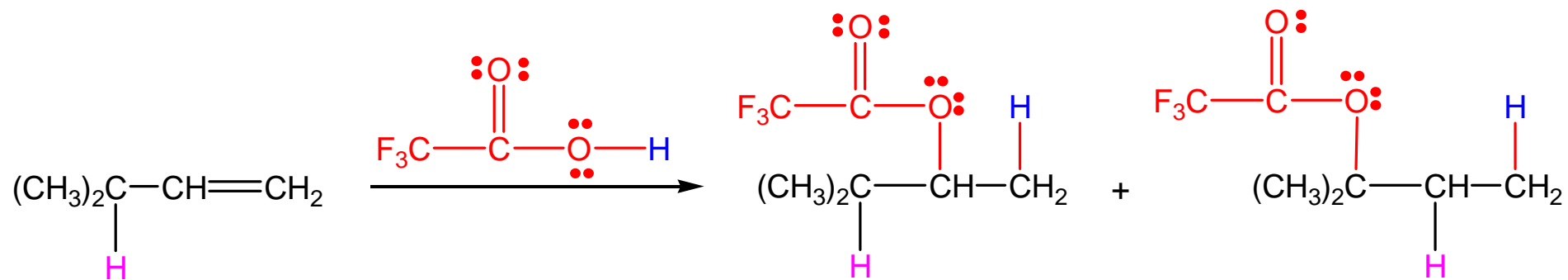
d) 4-methylcyklohexen.

Kolik je v každém případě možných izomerů ?

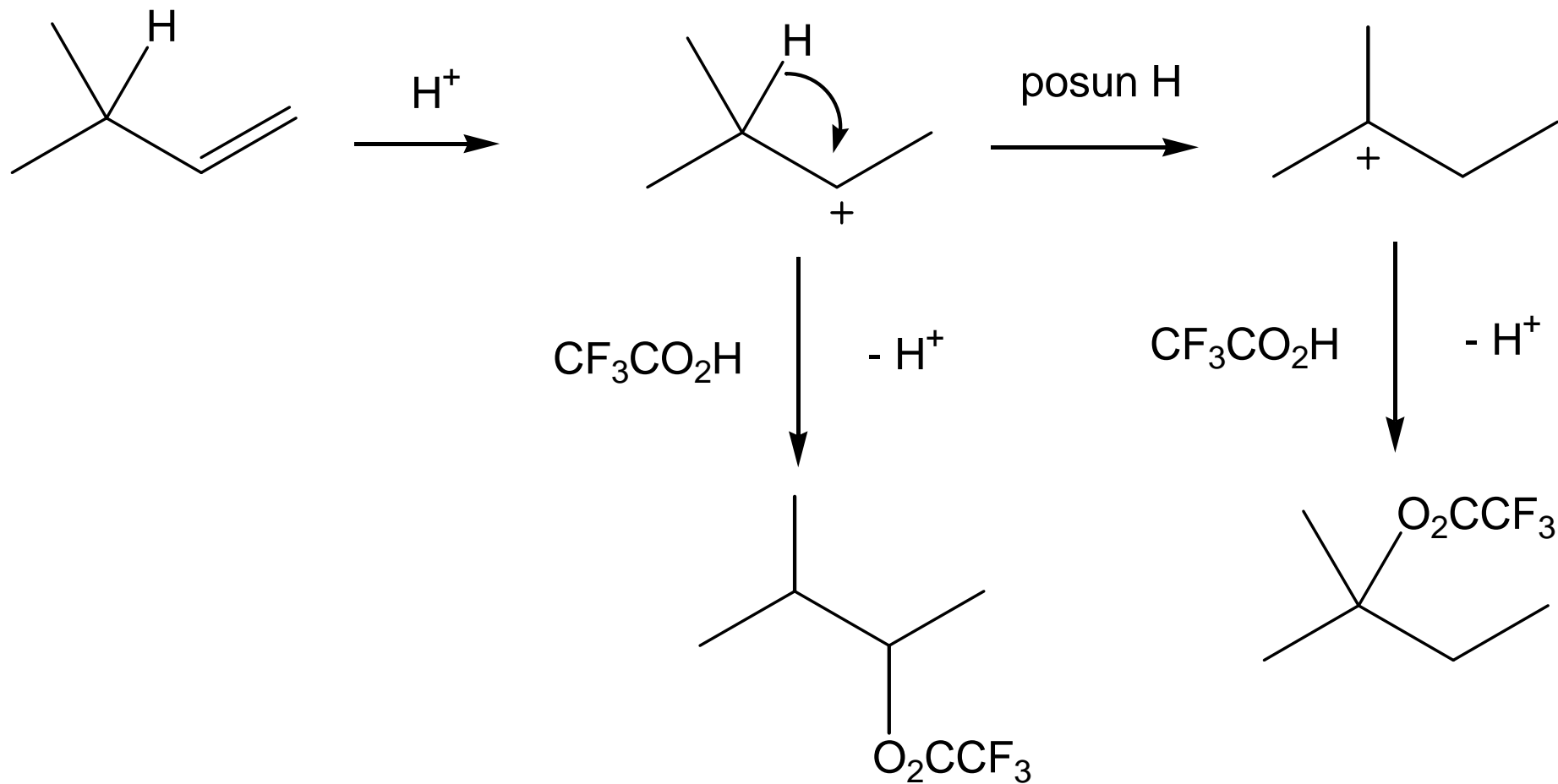
Řešení:



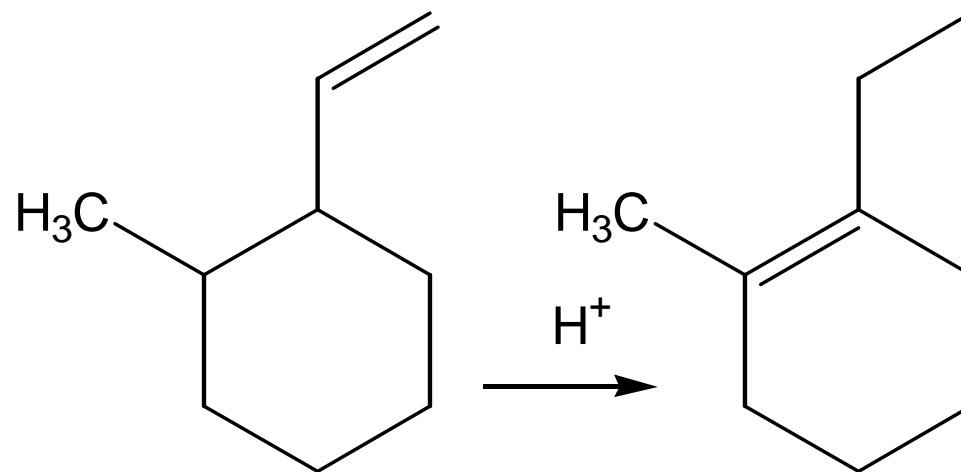
3. Napište mechanismus této reakce (použijte čárových vazeb):



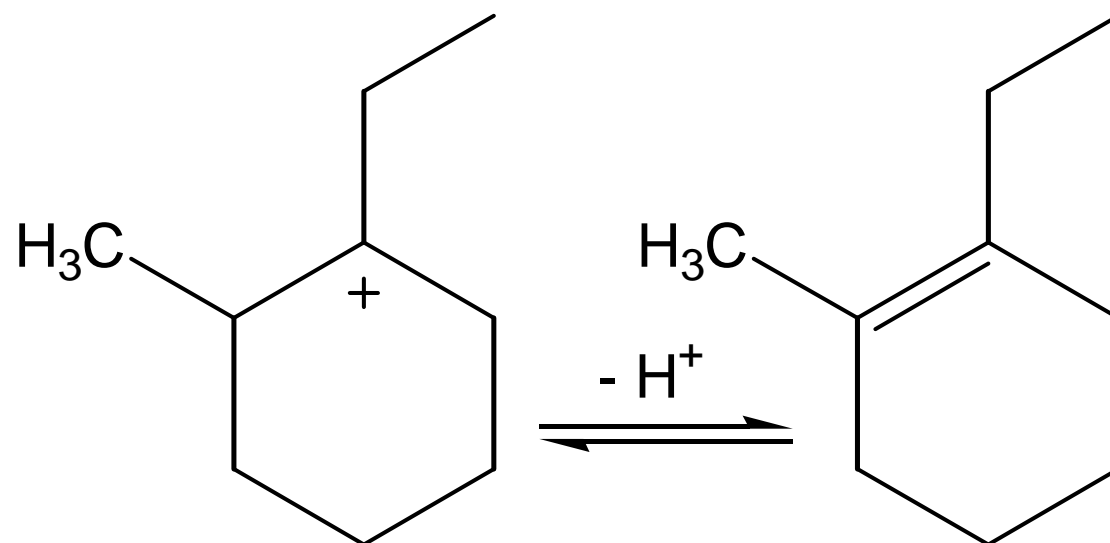
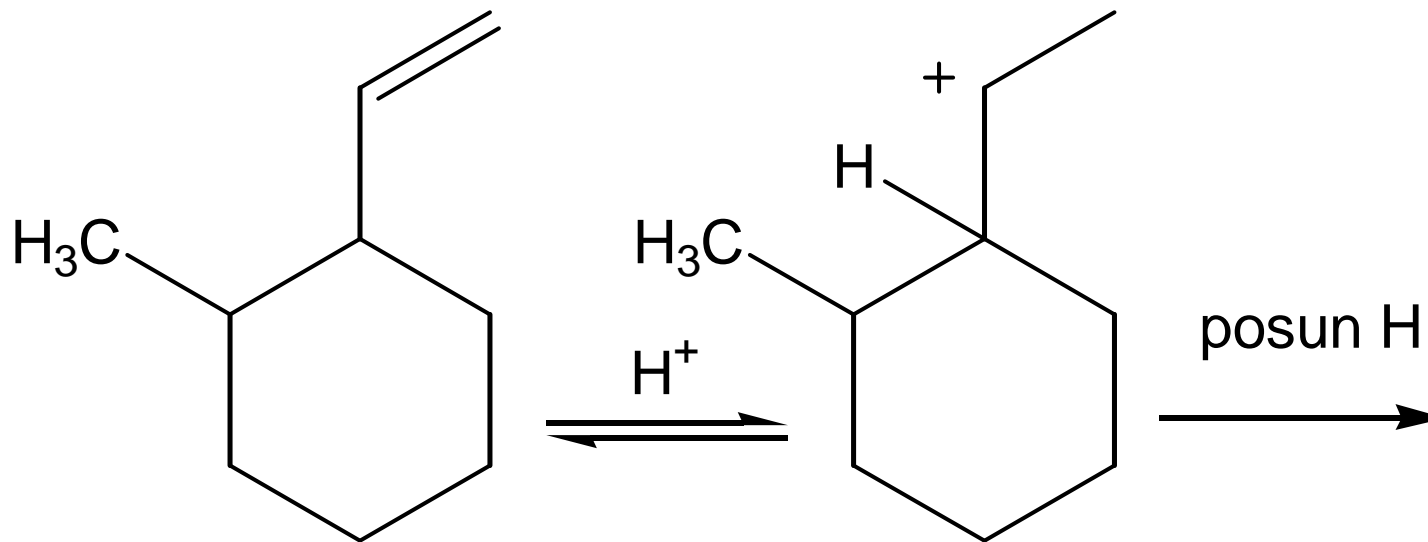
Řešení:



4. Napište mechanismus tohoto přesmyku. Co je hnací silou ?



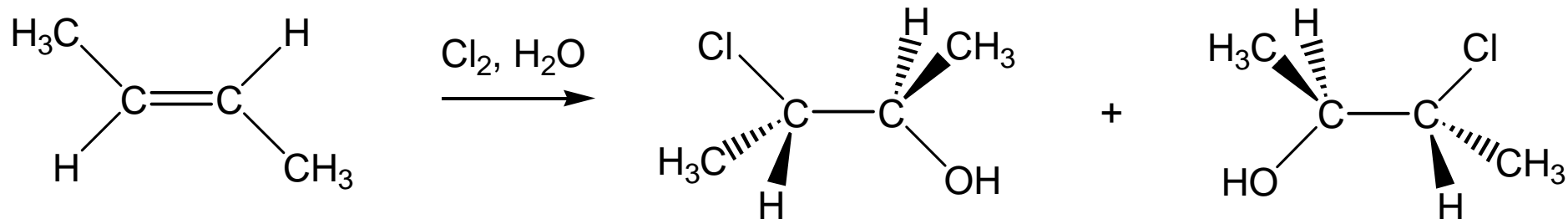
Řešení:



Hnací silou je vznik stabilnějšího tetrasubstituovaného alkenu

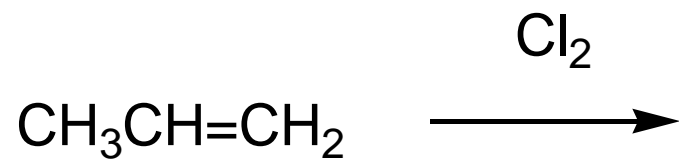
5. Napište očekávaný produkt reakce trans-2-butenu s vodným roztokem chloru, vyznačte jasně stereochemický průběh.

Řešení:

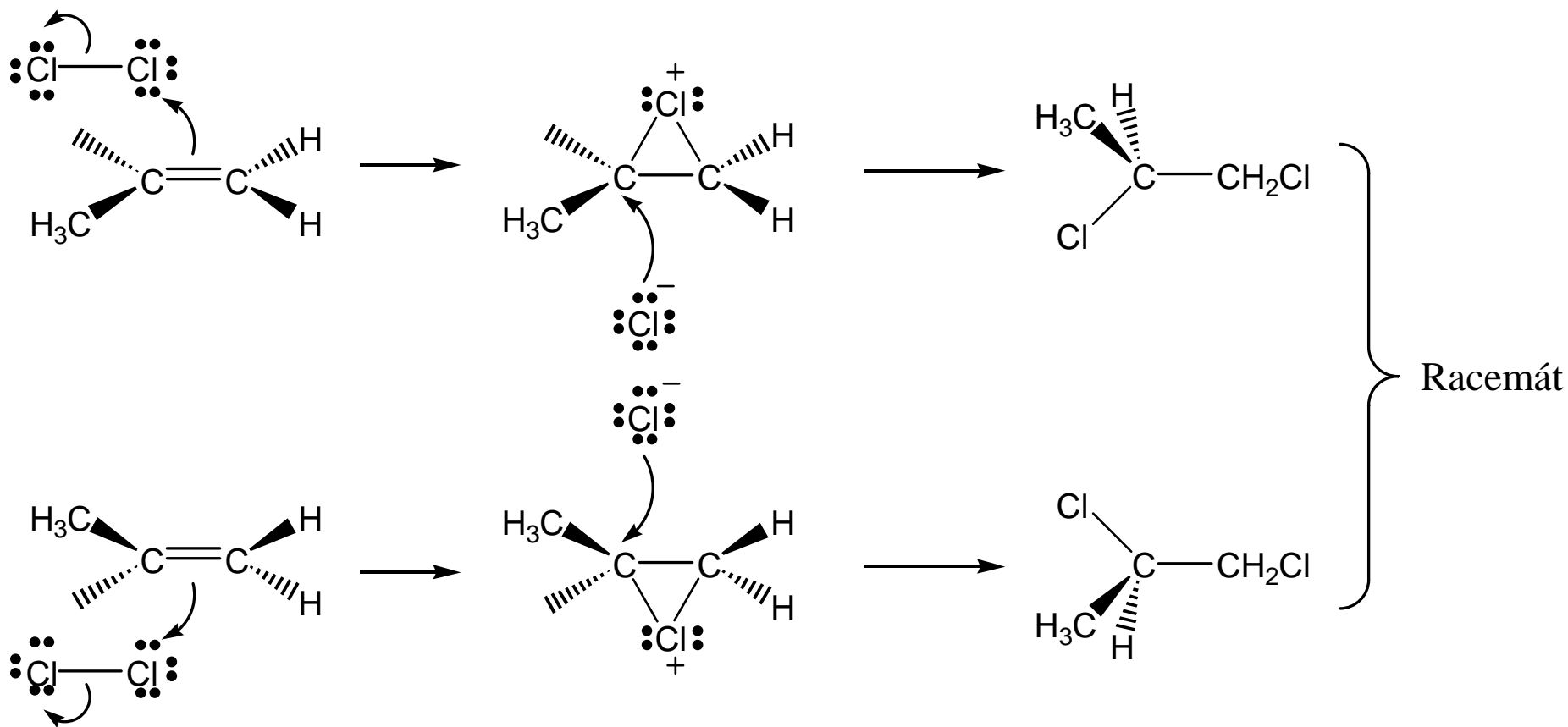


Enantiomery, vzniknou atakem vody na chloroniové ionty vzniklé elektrofilní adicí na dvojnou vazbu buď zeshora nebo zespodu molekuly

6. Co je produktem následující reakce ? Napište mechanismus.



Řešení:



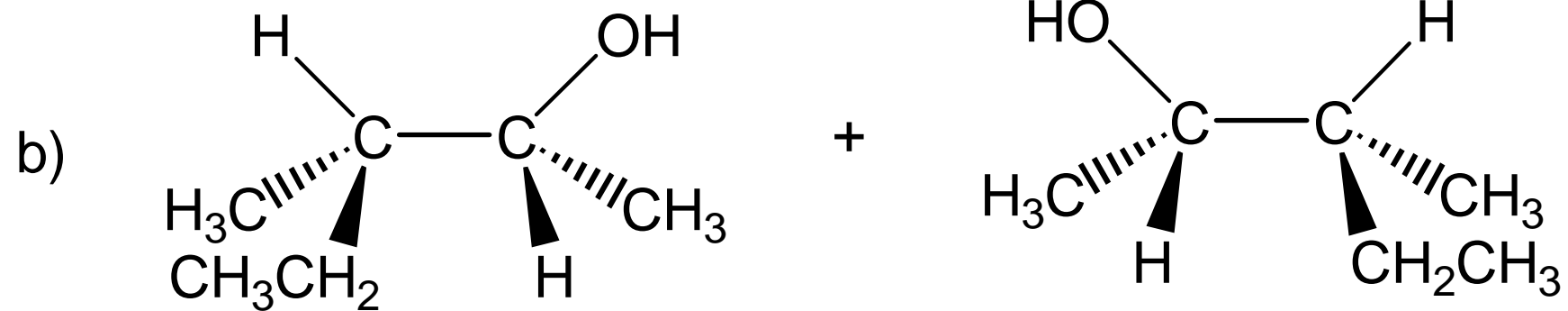
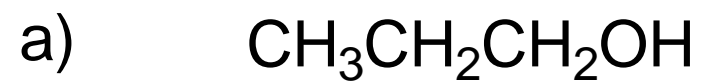
7. Napište očekávané produkty hydroborace/oxidace

a) propenu,

b) (*E*)-3-methyl-2-pentenu,

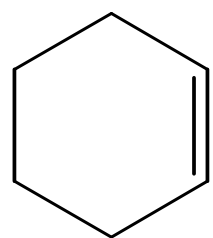
vyznačte jasně stereochemický průběh.

Řešení:

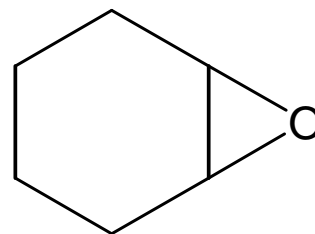


8. Navrhněte krátkou syntézu trans-2-methylcyklohexanolu z cyklohexenu. Nápoděda: uvažujte reakci přes derivát oxacyklopropanu.

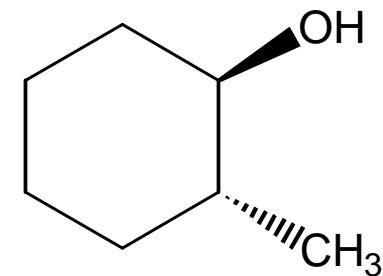
Řešení:



m-chlorperoxybenzoová
kyselina

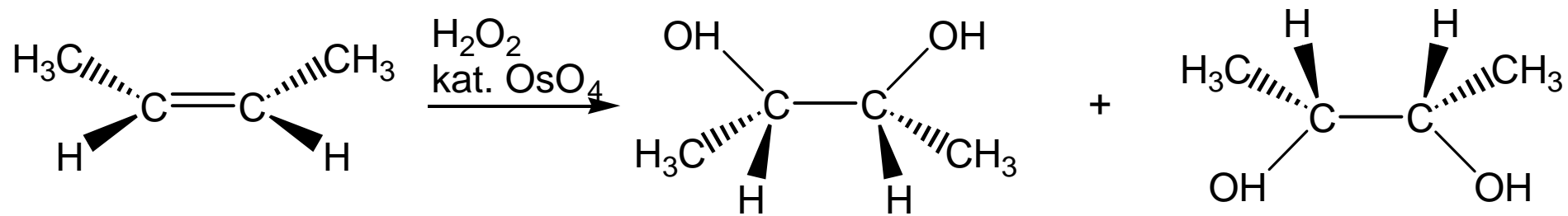


1. CH_3Li
2. H^+ , H_2O

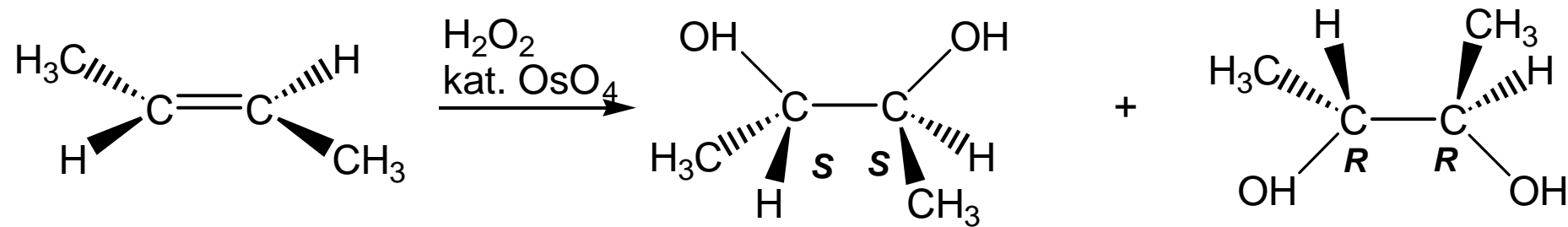


9. Uved'te produkty (včetně stereochemie) vicinální *syn*-dihydroxylace pomocí H_2O_2 a katalytického množství OsO_4 *cis*- a *trans*-2-butenu

Řešení:

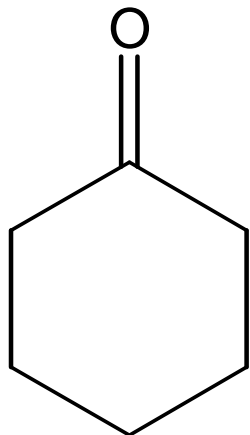


Identické - *meso*

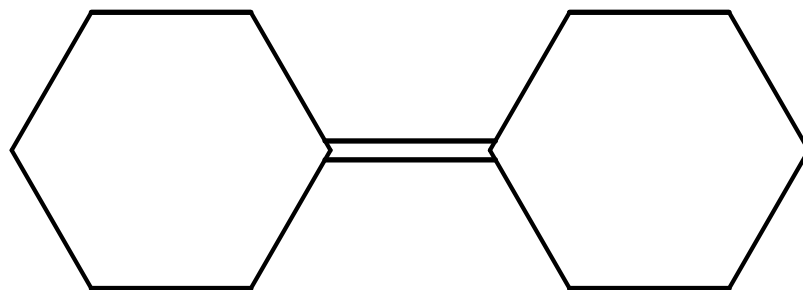


Enantiomery

10. Neznámý uhlovodík molekulového vzorce $C_{12}H_{20}$ má v 1H NMR spektru složitý multiplet signálů mezi 1,0 a 2,2 ppm. Jeho ozonolýzou vzniknou dva ekvivalenty cyklohexanonu. Jaká je struktura uhlovodíku ?

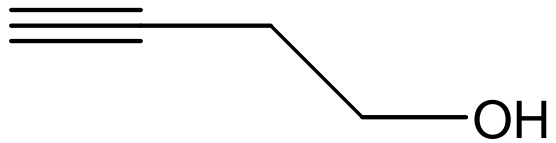


Řešení:

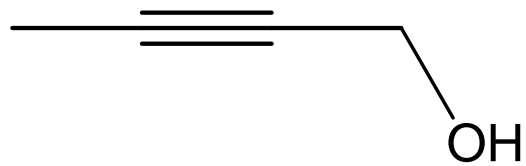


1. Pojmenujte podle IUPAC nomenklatury všechny teoreticky možné butynoly.
Nezapomeňte rozlišit stereoizomery.

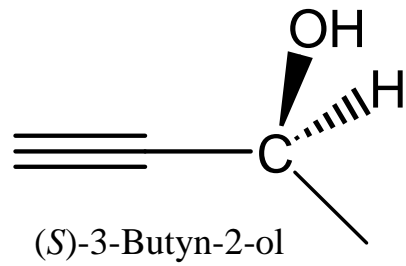
Řešení:



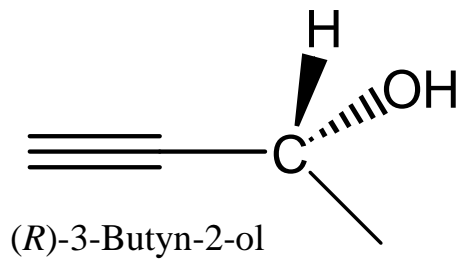
3-Butyn-1-ol



2-Butyn-1-ol



(*S*)-3-Butyn-2-ol



(*R*)-3-Butyn-2-ol

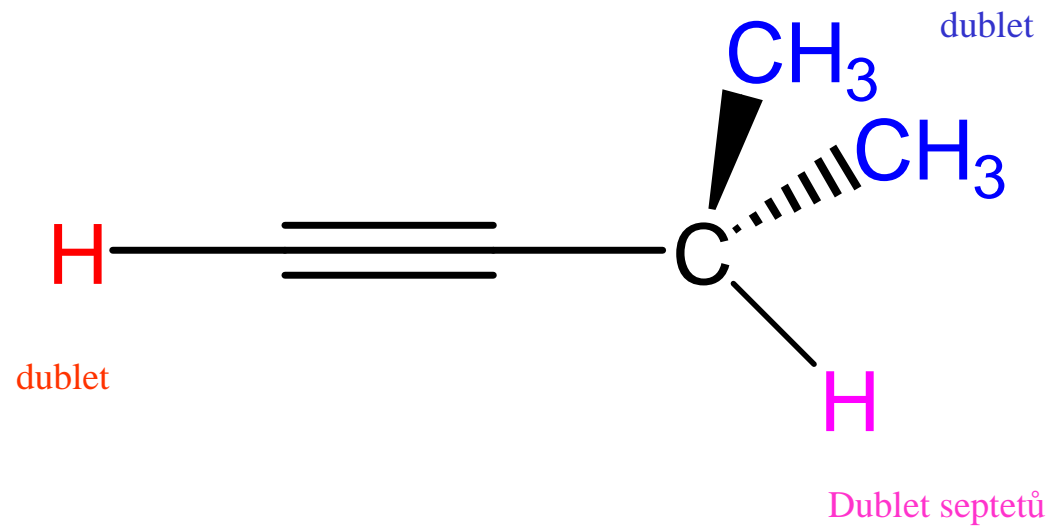
2. Kterou bázi můžete použít pro deprotonaci ethynu ($pK_a = 25$): *tert*-butoxid draselný nebo diisopropylamid lithný nebo obě ?

Řešení:

Hodnoty pK_a kyselin konjugovaných k uvedeným bázím jsou ~ 18 pro *terc*-butylalkohol a ~ 40 pro diisopropylamin, takže deprotonovat může jen druhá uvedená báze.

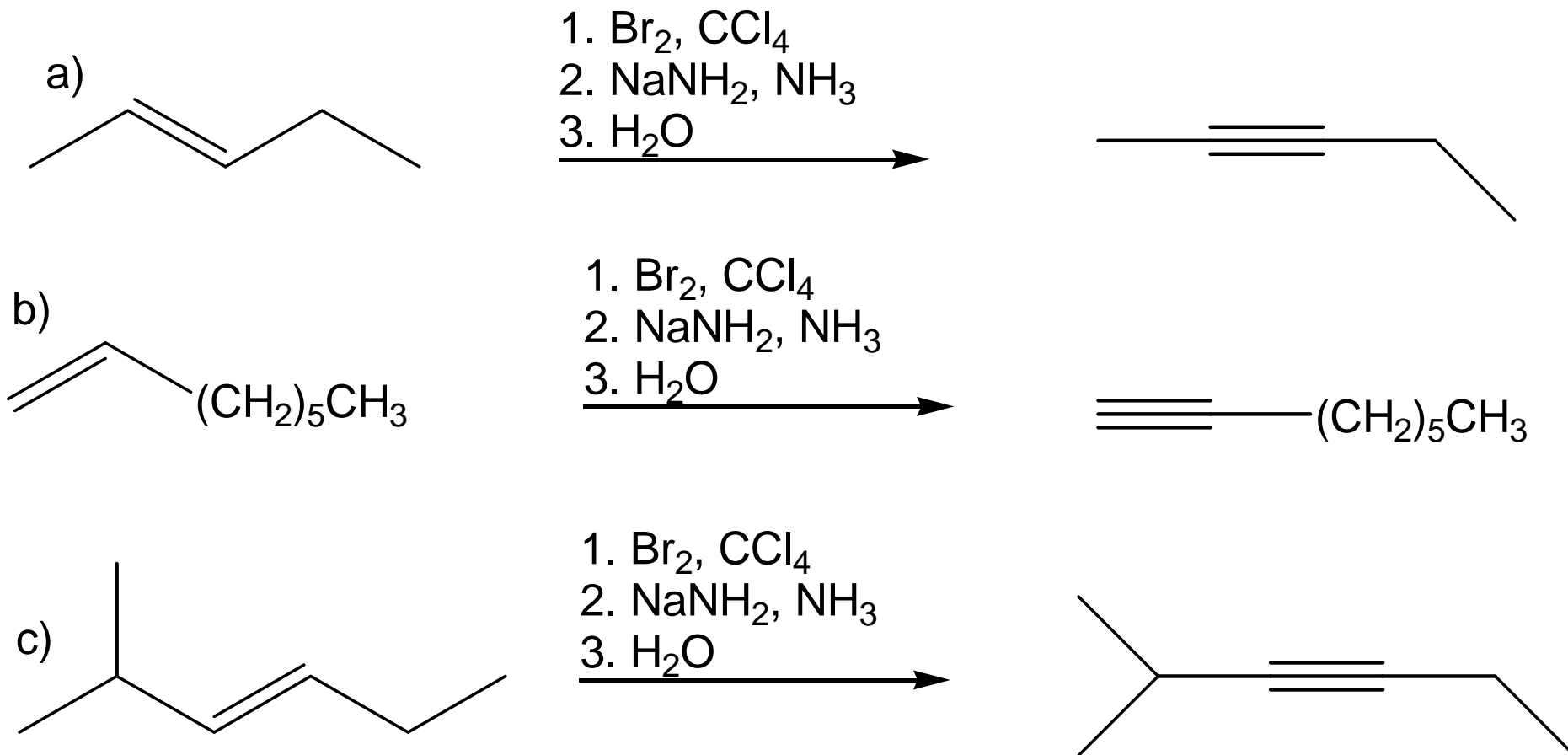
3. Předpovězte vzhled ^1H NMR spektra 3-methyl-1-butyneu.

Řešení:



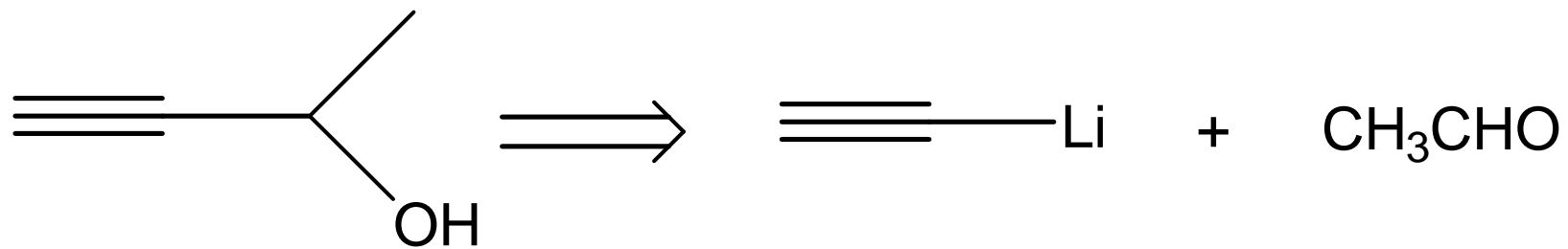
4. Reakční sekvencí halogenace/dvojitá dehydrohalogenace připravte a) 2-pentyn
b) 1-oktyn c) 2-methyl-3-hexyn.

Řešení:

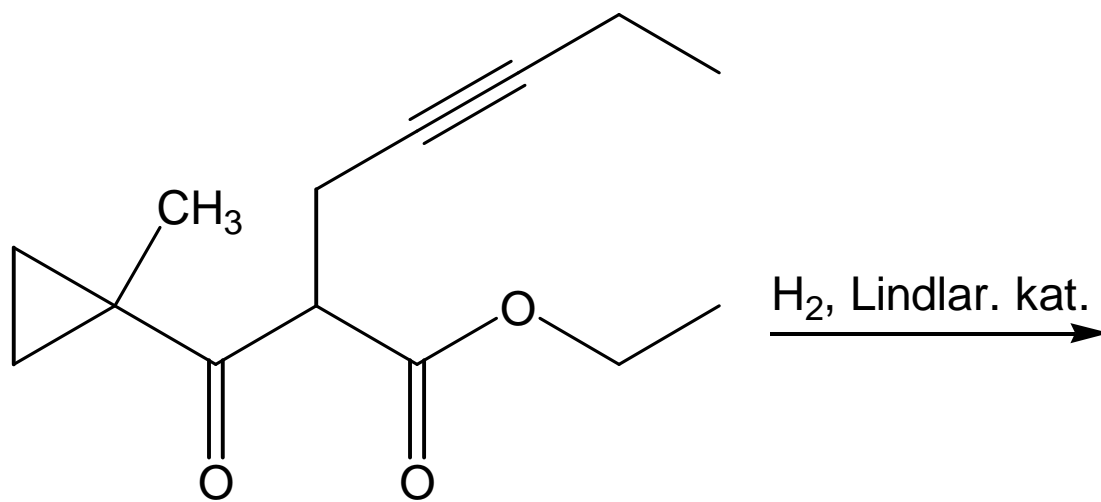


5. Navrhněte krátkou syntézu 3-butyn-2-olu

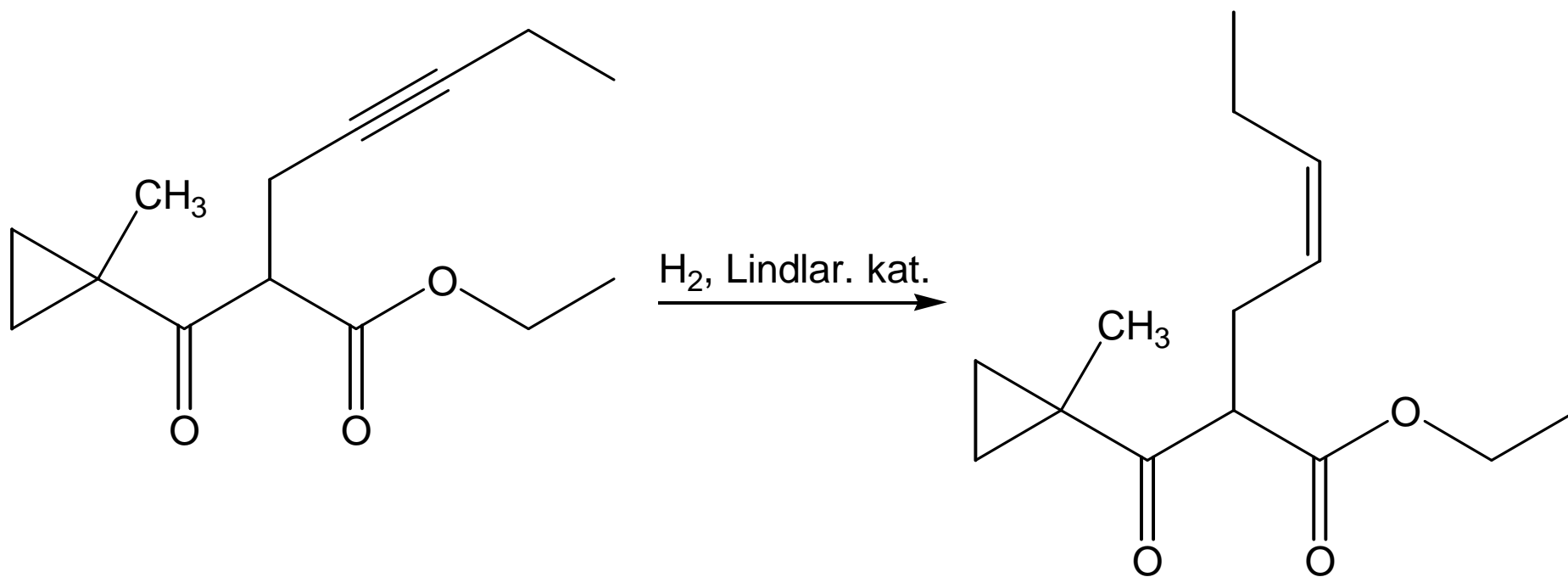
Řešení:



6. Napište očekávaný produkt reakce:

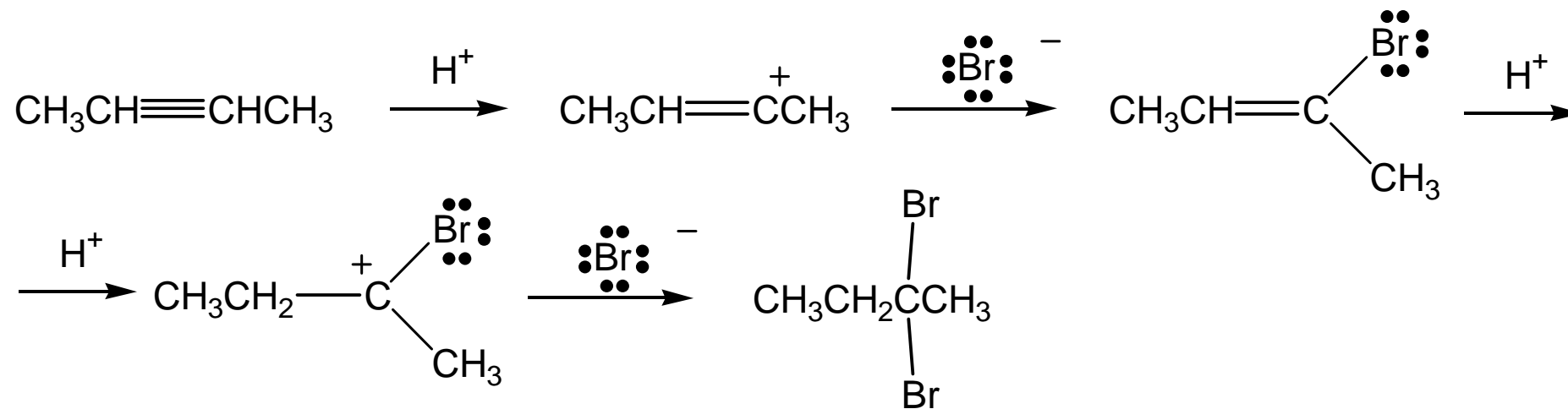


Řešení:



7. Napište mechanismus dvojnásobné adice HBr na 2-butyn, která poskytuje 2,2-dibrombutan.

Řešení:



8. Uved'te produkty rtuťnatým iontem katalyzované hydratace

a) ethynu

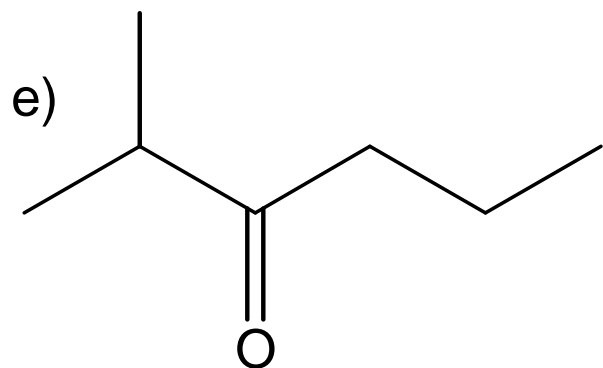
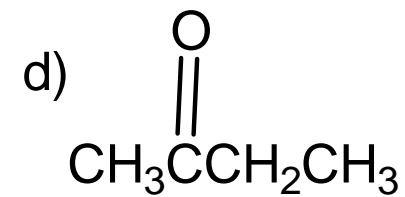
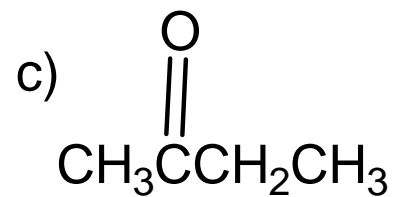
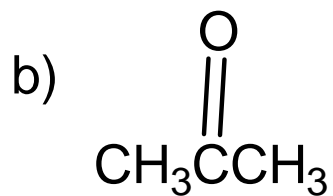
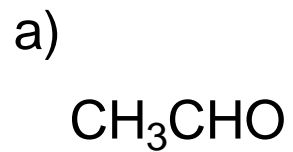
b) propynu

c) 1-butynu

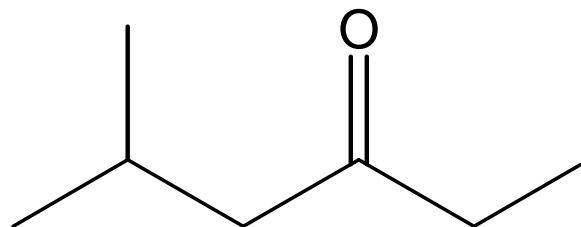
d) 2-butynu

e) 2-methyl-3-hexynu

Řešení:

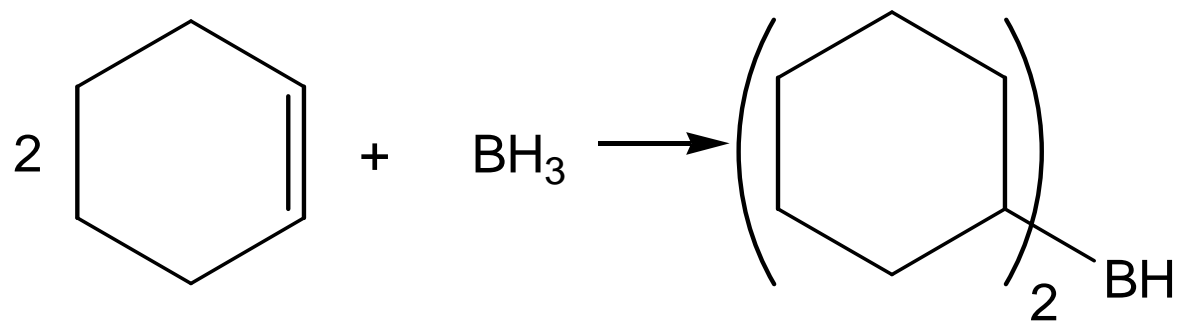


+



9. Dicyklohexylboran se připravuje hydroborační reakcí. Uveďte výchozí látky.

Řešení:

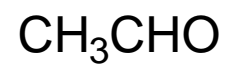


10. Jaké jsou produkty reakční sekvence hydroborace/oxidace těchto látek:

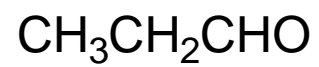
- a) ethynu
- b) 1-propynu
- c) 1-butynu

Řešení:

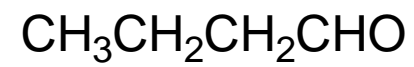
a)



b)



c)

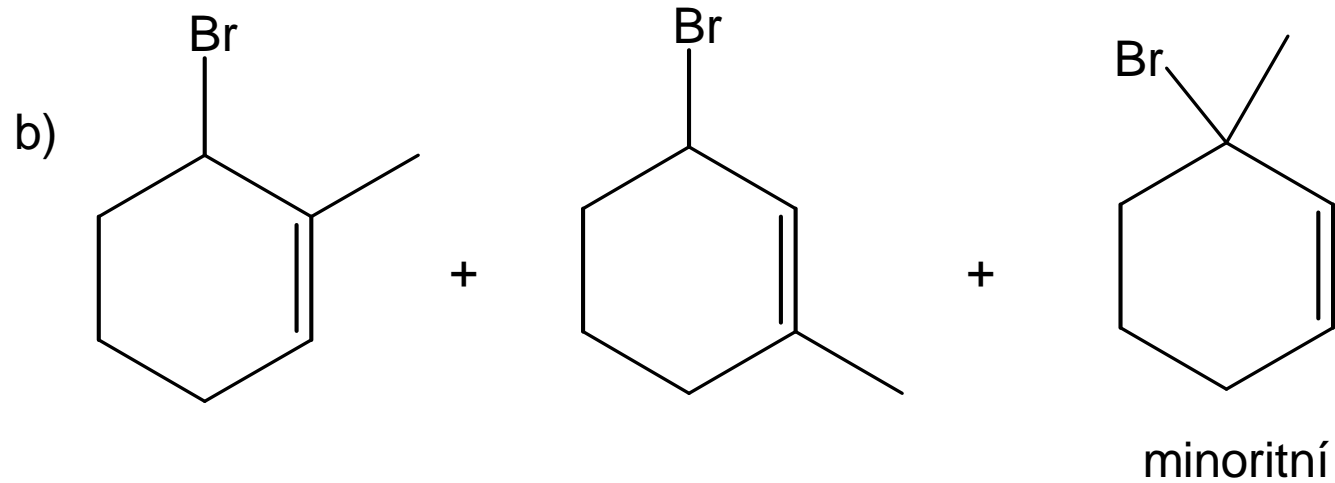
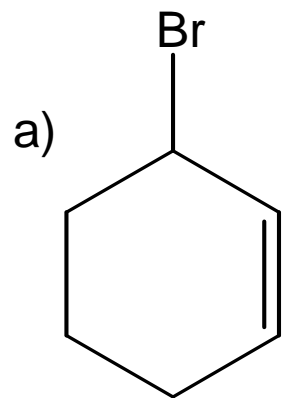


1. Jaké látky vzniknou allylovou bromací pomocí N-bromsukcinimidu (1 ekvivalent) následujících sloučenin:

a) cyklohexen

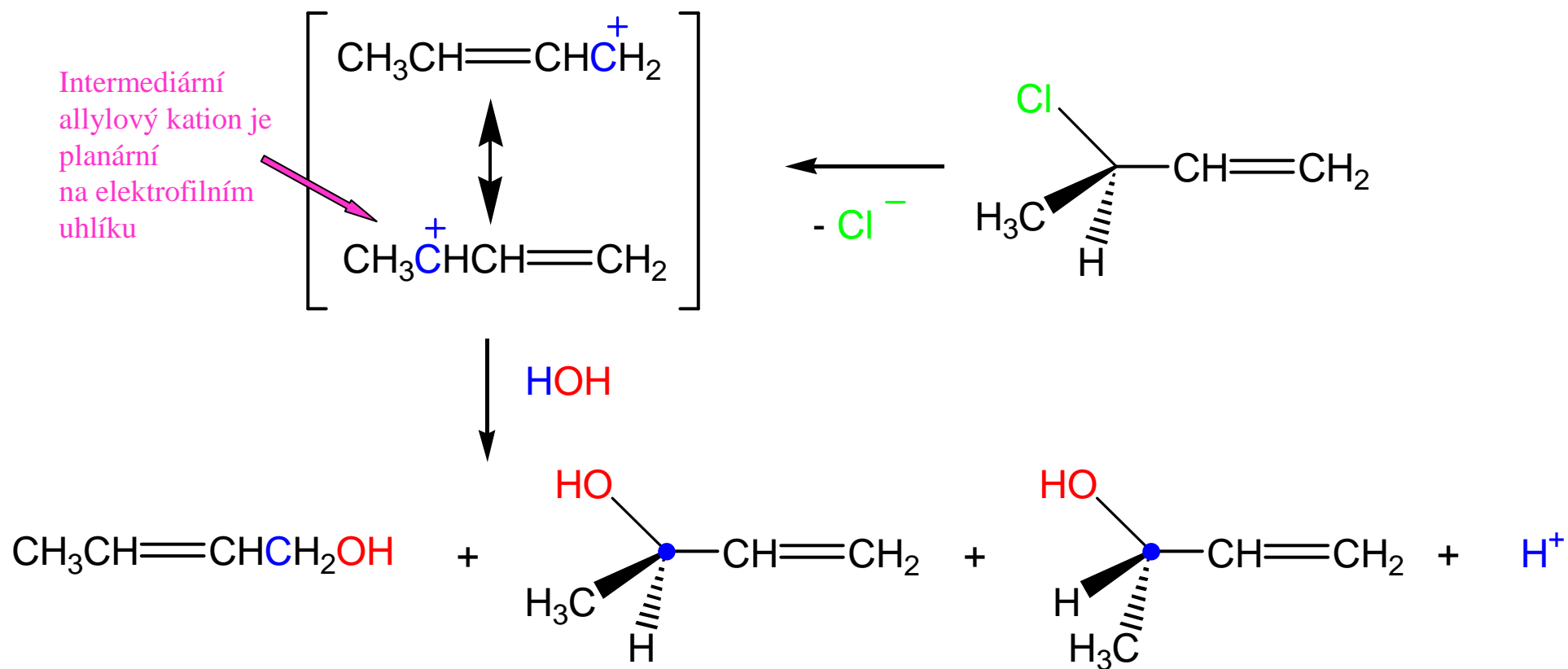
b) 1-methylcyklohexen

Řešení:

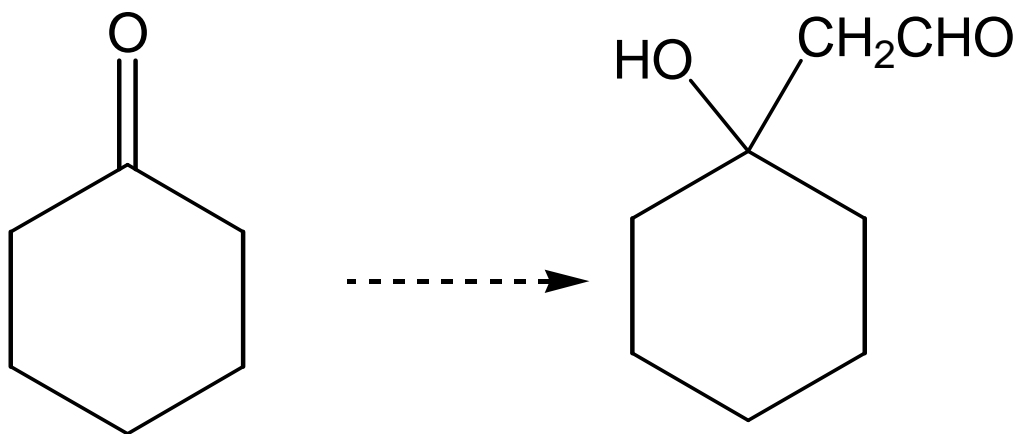


2. Hydrolýza (*R*)-3-chlor-1-butenu poskytuje kromě 2-buten-1-olu ještě racemický 3-buten-2-ol. Vysvětlete.

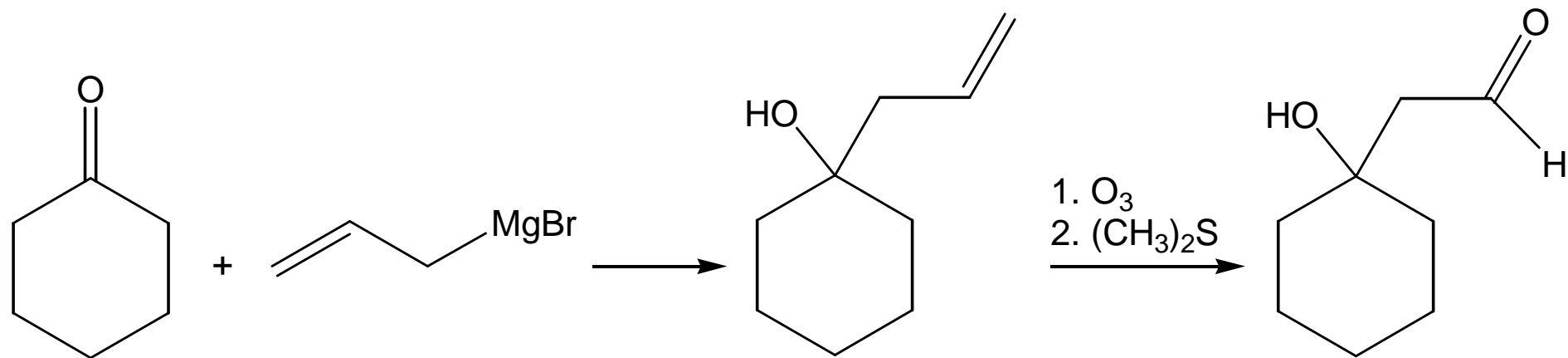
Řešení:



3. Ukažte, jak lze provést tuto přeměnu v co možná nejméně krocích:



Řešení:

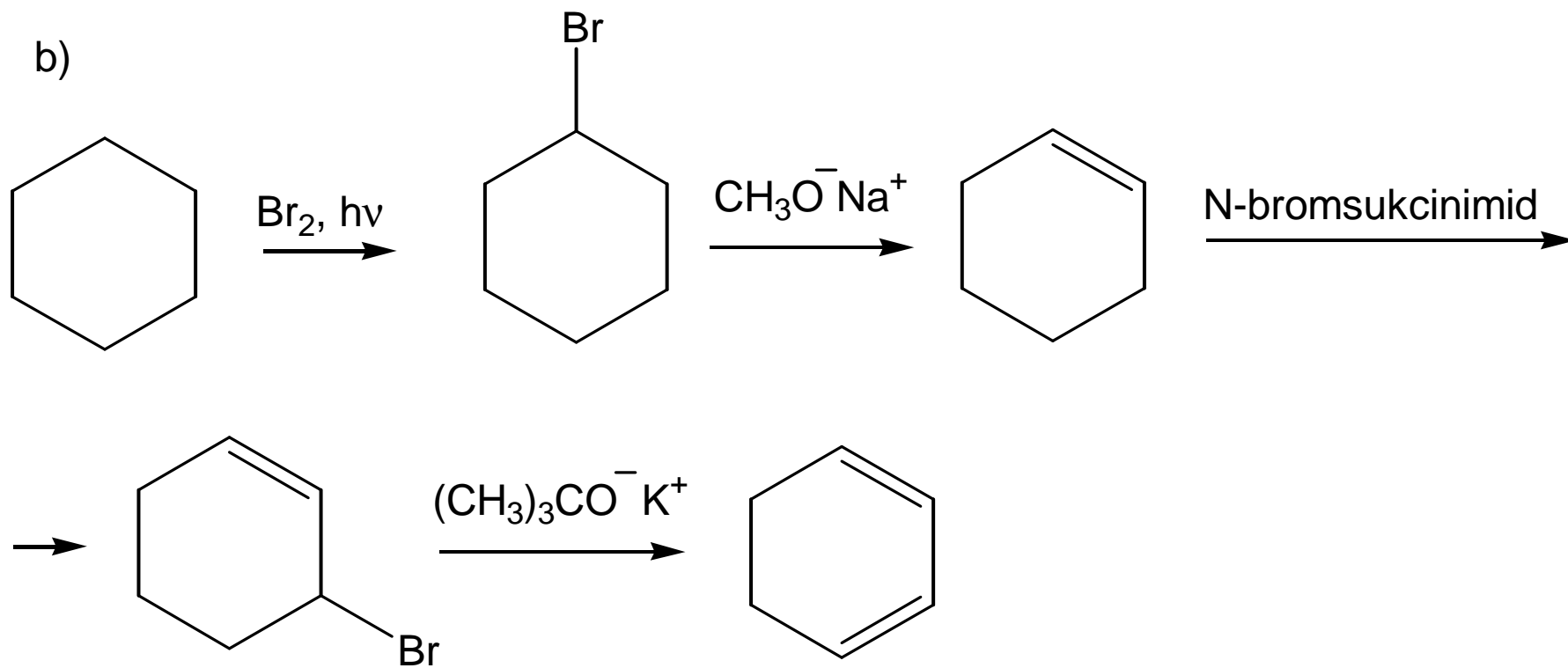
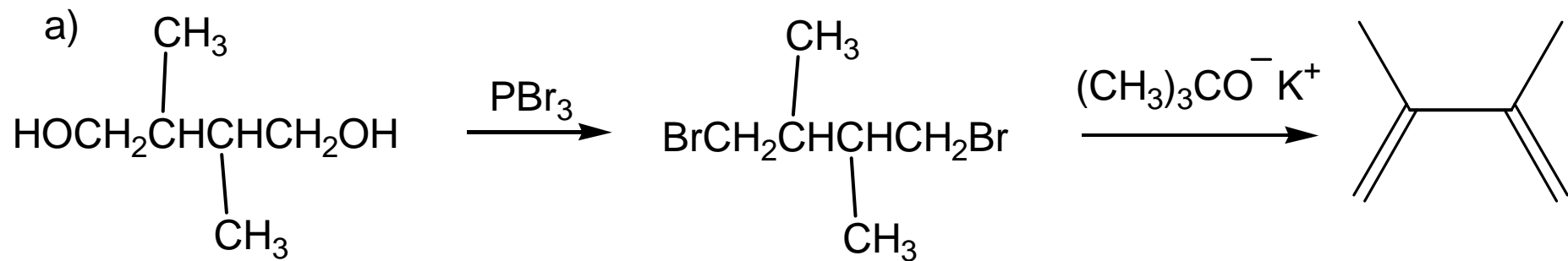


4. Navrhněte syntézu

a) 2,3-dimethylbutadienu z 2,3-dimethyl-1,4-butandiolu

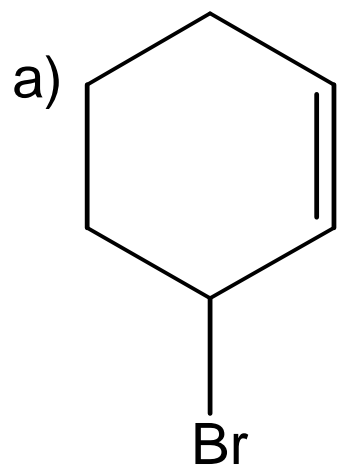
b) 1,3-cyklohexadienu z cyklohexanu.

Řešení:



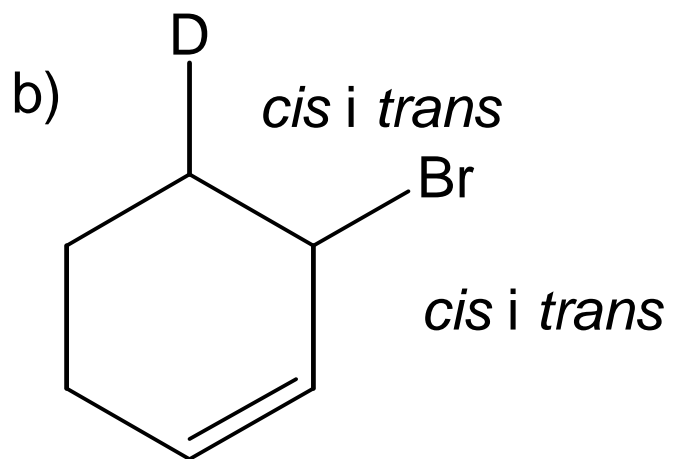
5. Uveďte produkty 1,2- a 1,4-adicí a) HBr a b) DBr na 1,3-cyklohexadien. Co je neobvyklého na produktech 1,2- a 1,4-adicí HX na nesubstituované cyklické dieny ?

Řešení:

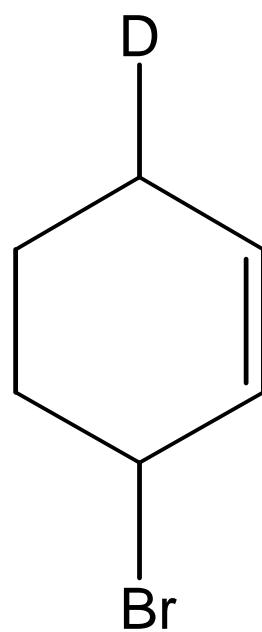


1,2- i 1,4-adice

U 1,2- a 1,4-adicí HX na nesubstituované cyklické dieny jsou produkty díky symetrii stejné.

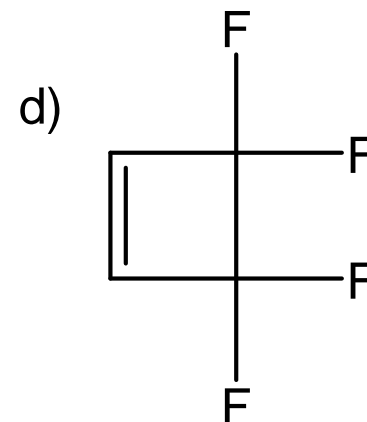
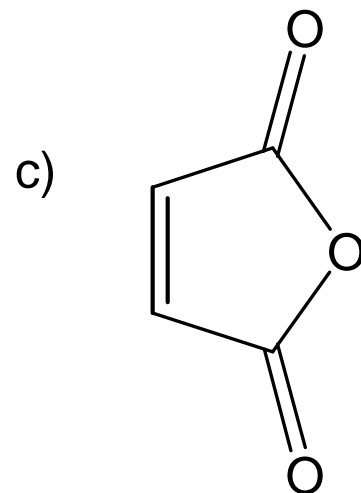
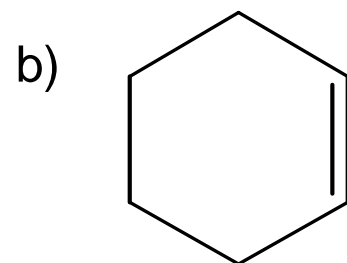
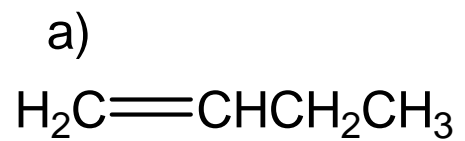


1,2-adice

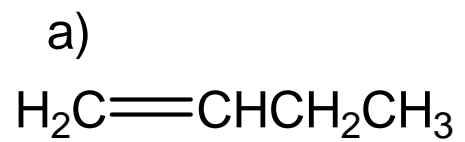


1,4-adice

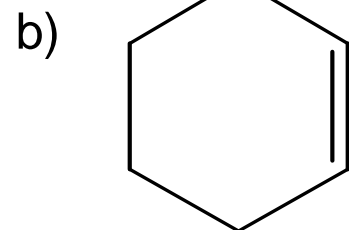
6. Označte každý z následujících alkenů za elektronově bohatý nebo elektronově chudý:



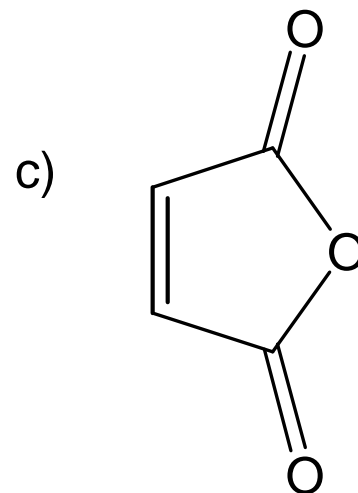
Řešení:



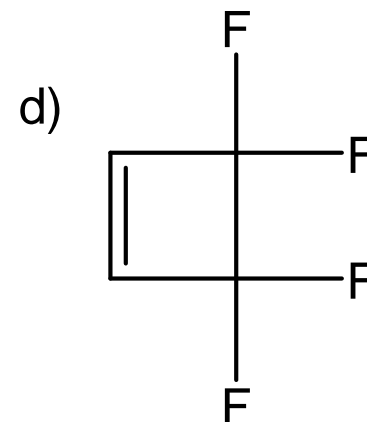
Bohatý



Bohatý



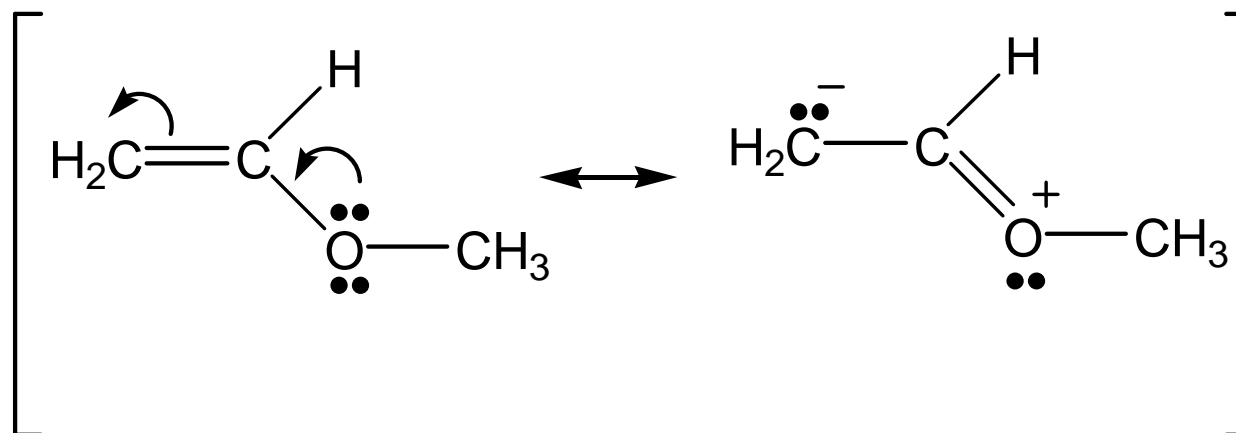
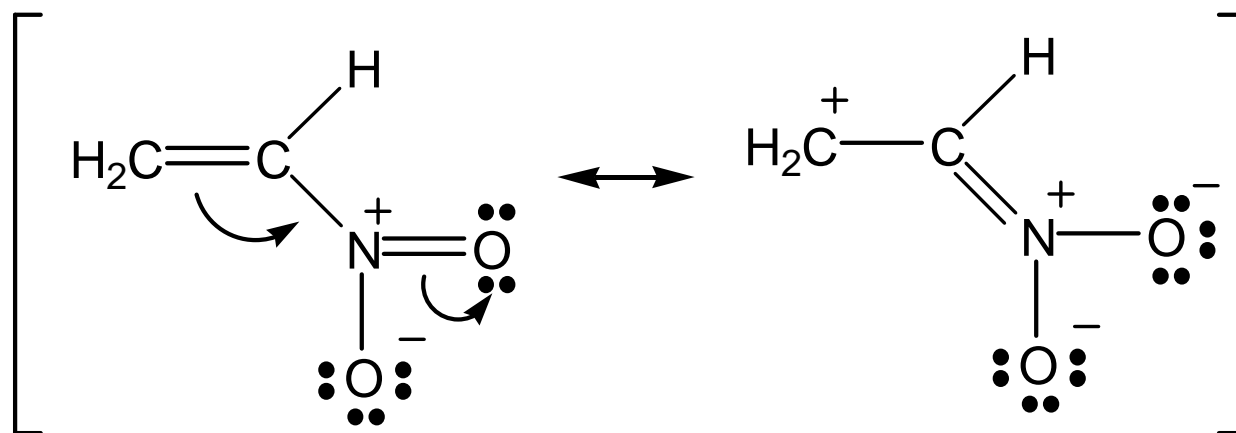
Chudý



Chudý

7. Dvojná vazba v nitroethenu je elektronově chudá, dvojná vazba v methoxyethenu zase elektronově bohatá. Vysvětlete s použitím rezonančních struktur.

Řešení:

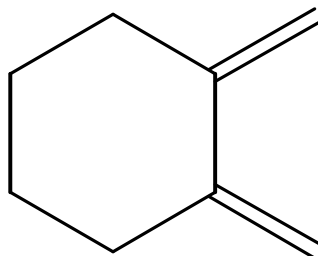


8. Napište produkty [4 + 2] cykloadice tetrakynoethenu s

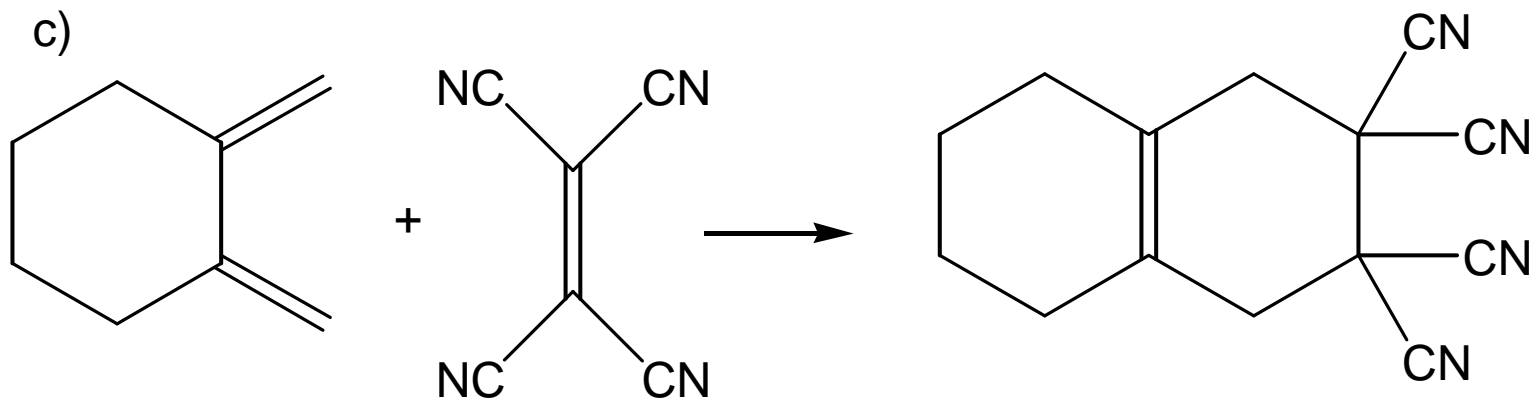
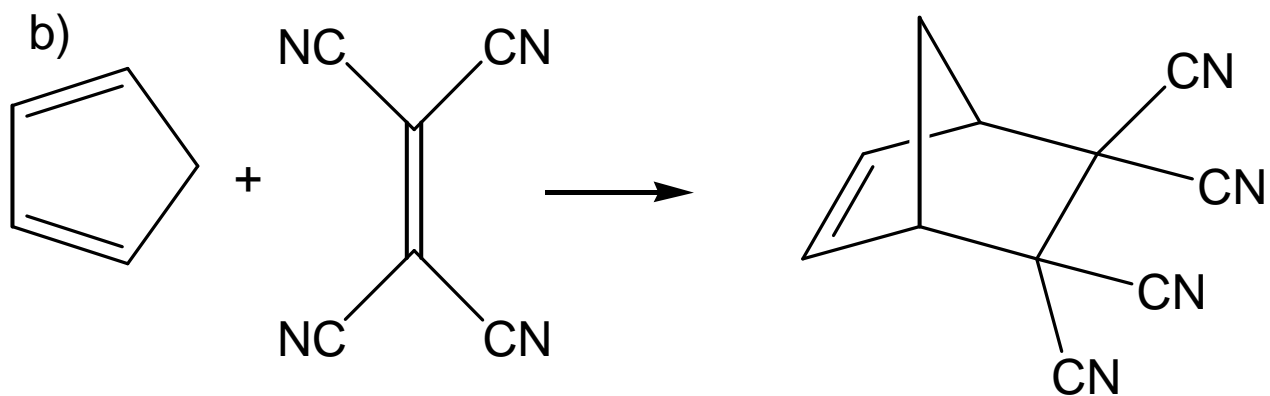
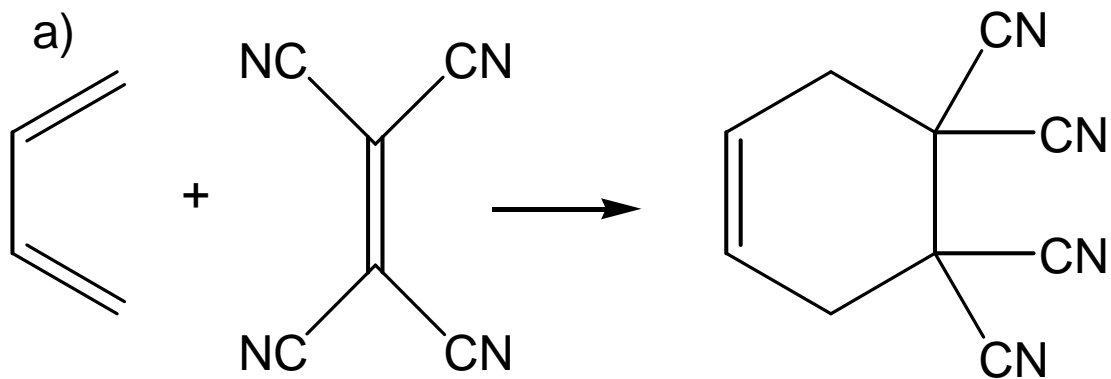
a) 1,3-butadienem

b) cyklopentadienem

c) 1,2-dimethylencyklohexanem:

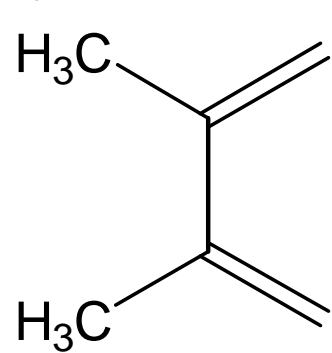


Řešení:

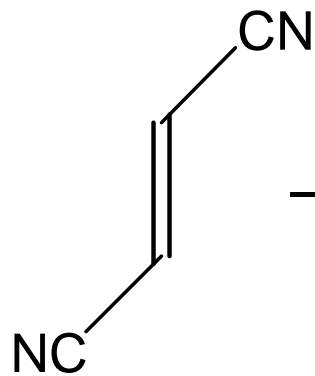


9. Doplňte následující reakce:

a)



+



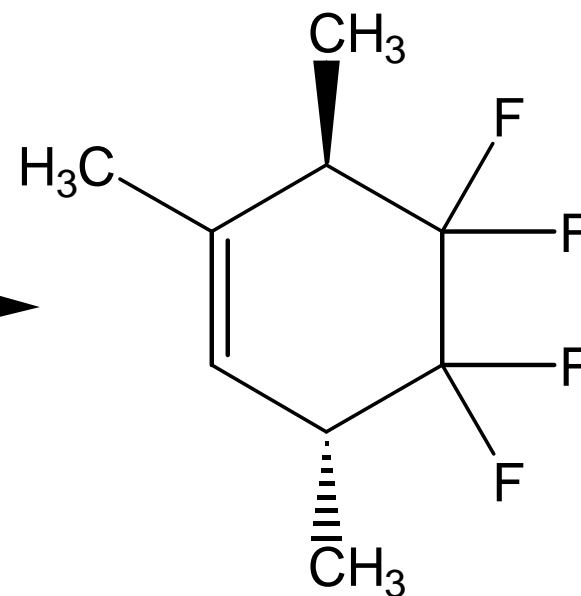
?

b)

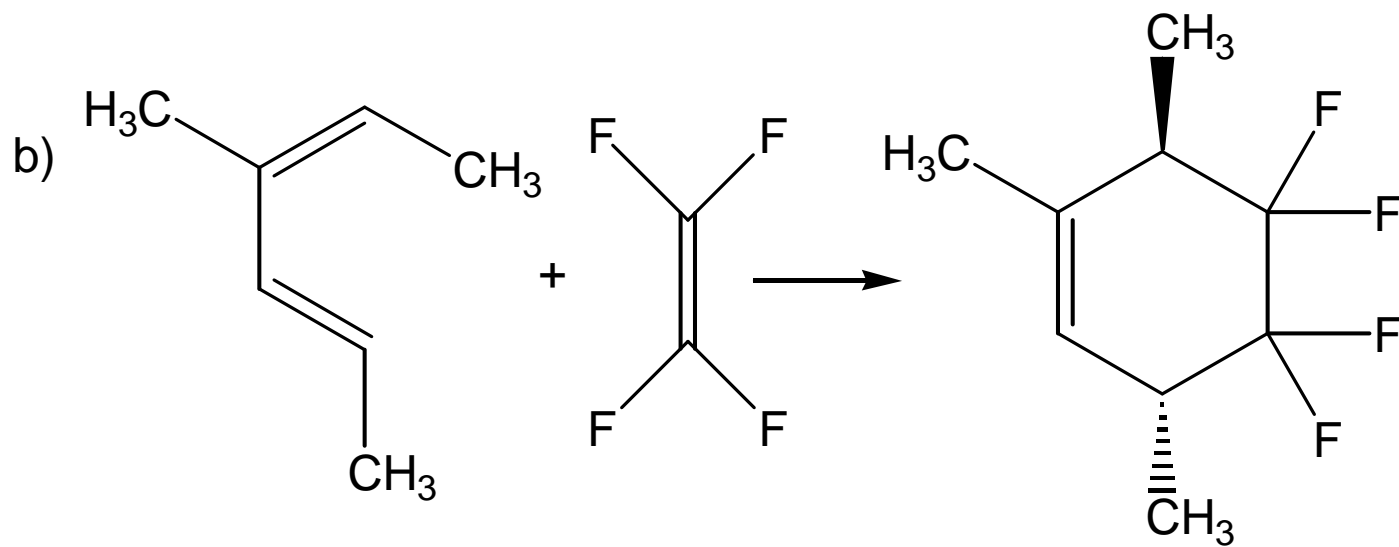
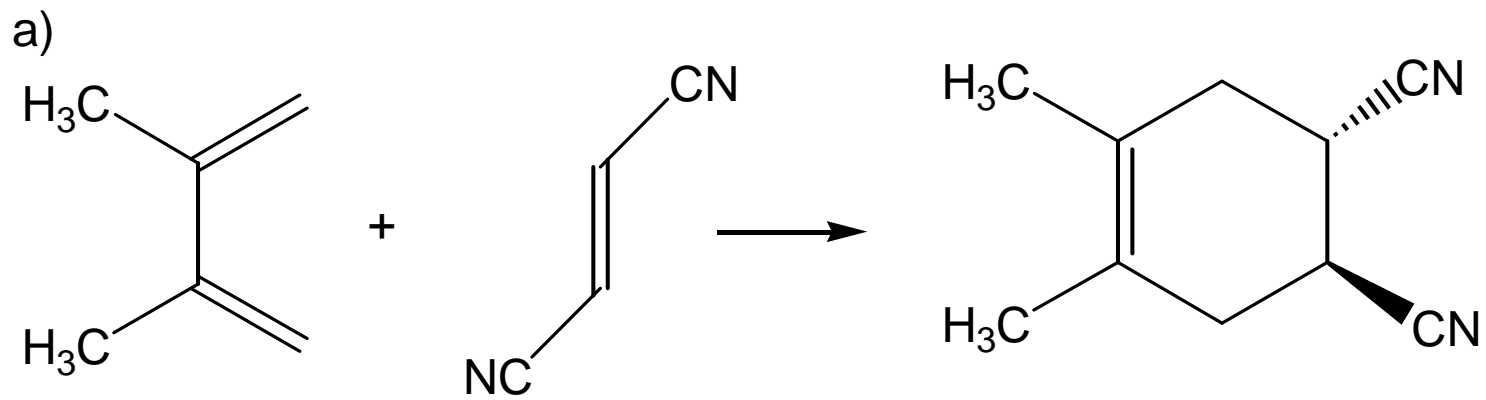
?

+

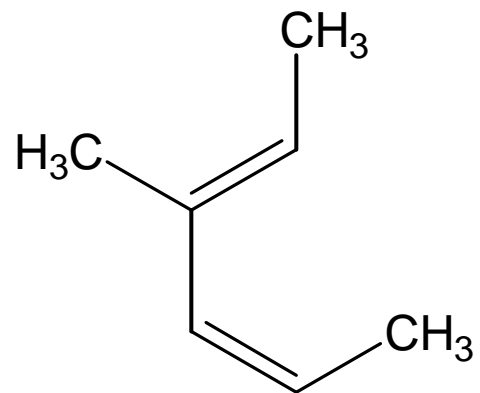
?



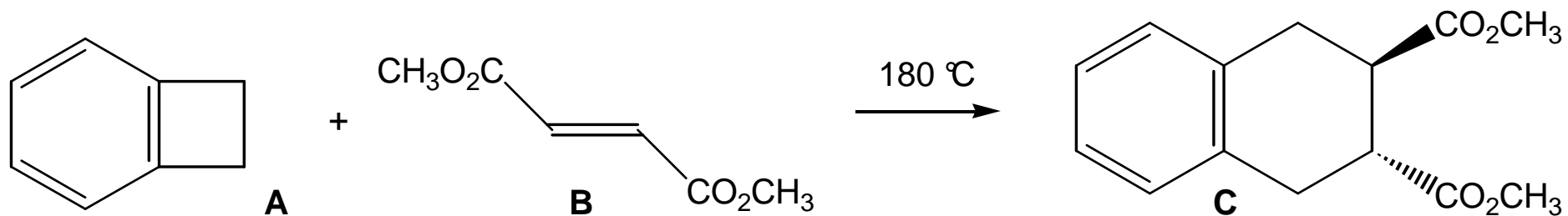
Řešení:



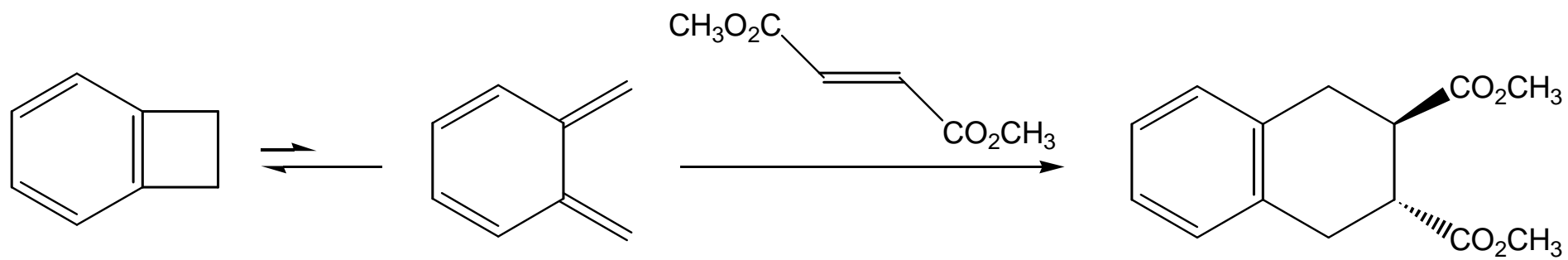
nebo



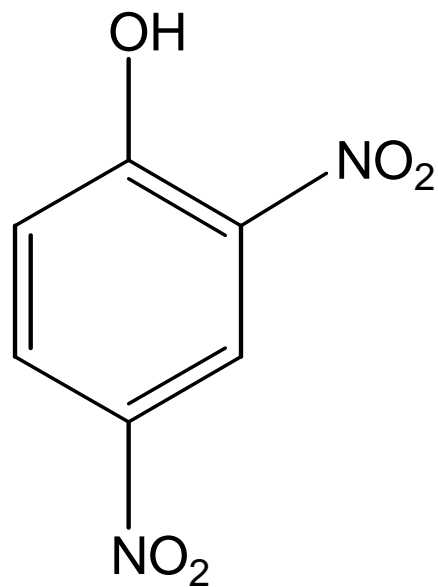
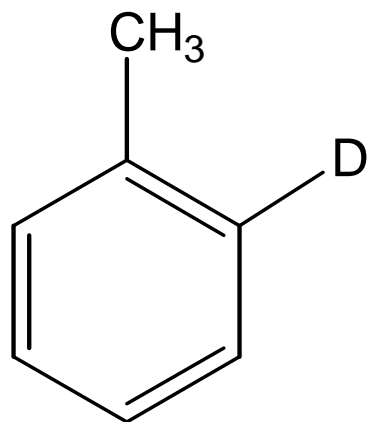
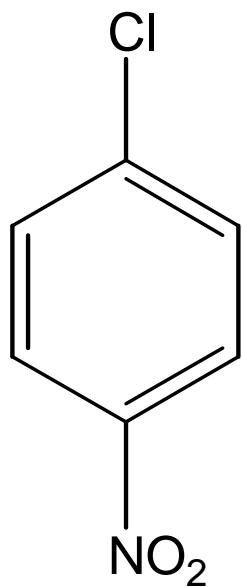
10. Při zahřívání dává benzocyklobuten (sloučenina A) s dimethyl trans-butendioátem (B) látku C. Vysvětlete.



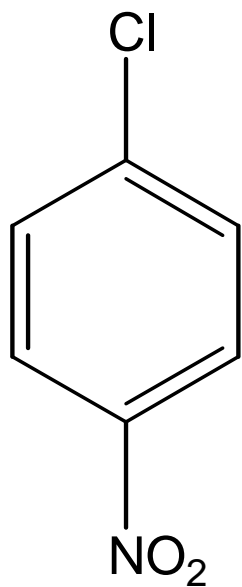
Řešení:



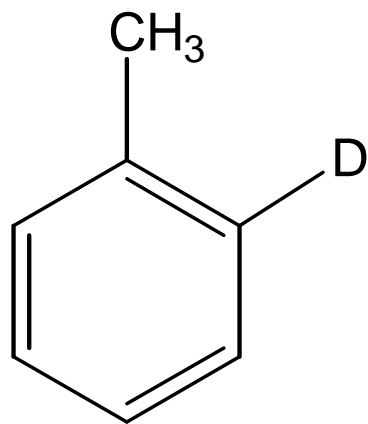
1. Napište systematické a triviální názvy následujících substituovaných benzenů:



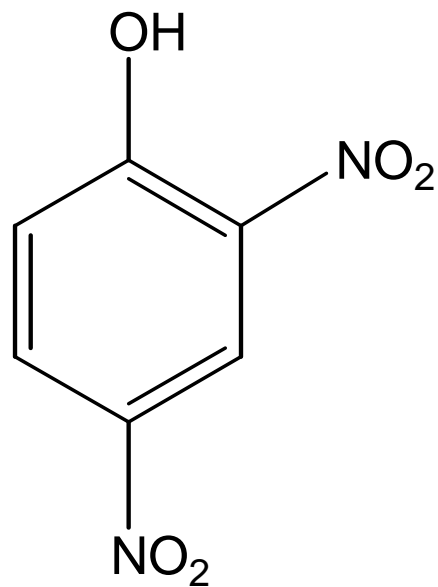
Řešení:



1-Chlor-4-nitrobenzen
(p-chlornitrobenzen)



1-Deuterio-2-methylbenzen
(o-deuteriotoluen)



2,4-Dinitrofenol

2. Následující názvy jsou nesprávné, napište správné:

- a) 3,5-Dichlorbenzen
- b) *o*-aminofenylfluorid
- c) *p*-fluorbrombenzen

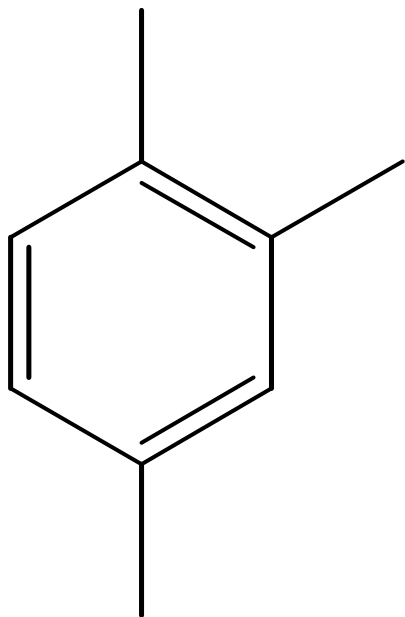
Řešení:

- a) 1,3-Dichlorbenzen (*m*-dichlorbenzen)
- b) 2-Fluorbenzenamin (*o*-fluoroanilin)
- c) 1-Brom-4-fluorbenzen (*p*-bromfluorbenzen)

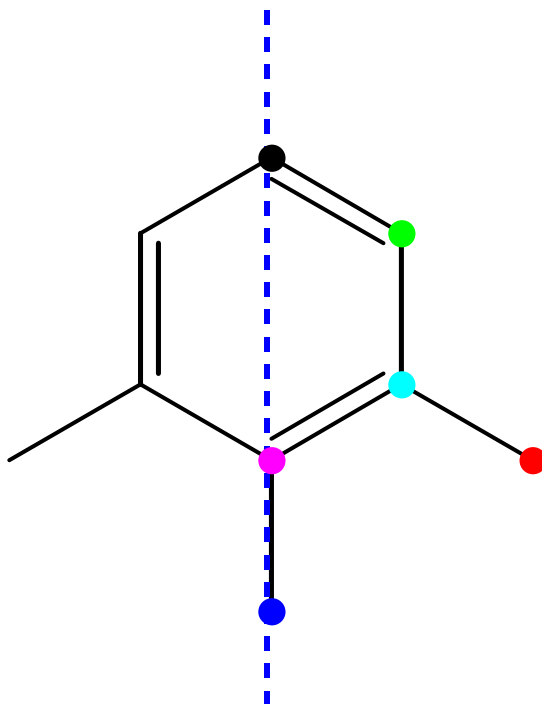
3. Mohou být tři izomerní trimethylbenzeny rozlišeny pouze na základě počtu píků v jejich ^{13}C NMR spektrech dekaplovaných od protonů ? Vysvětlete.

Řešení:

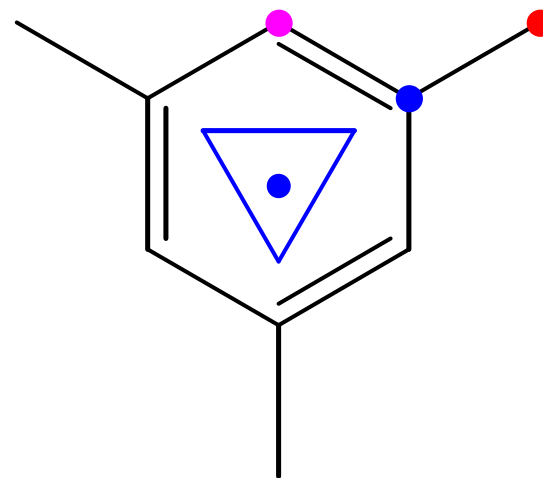
Ano:



1,2,4-izomer:
Devět signálů, všechny
uhlíky neekvivalentní
[neoznačeno]



1,2,3-izomer:
Šest signálů, rovina symetrie

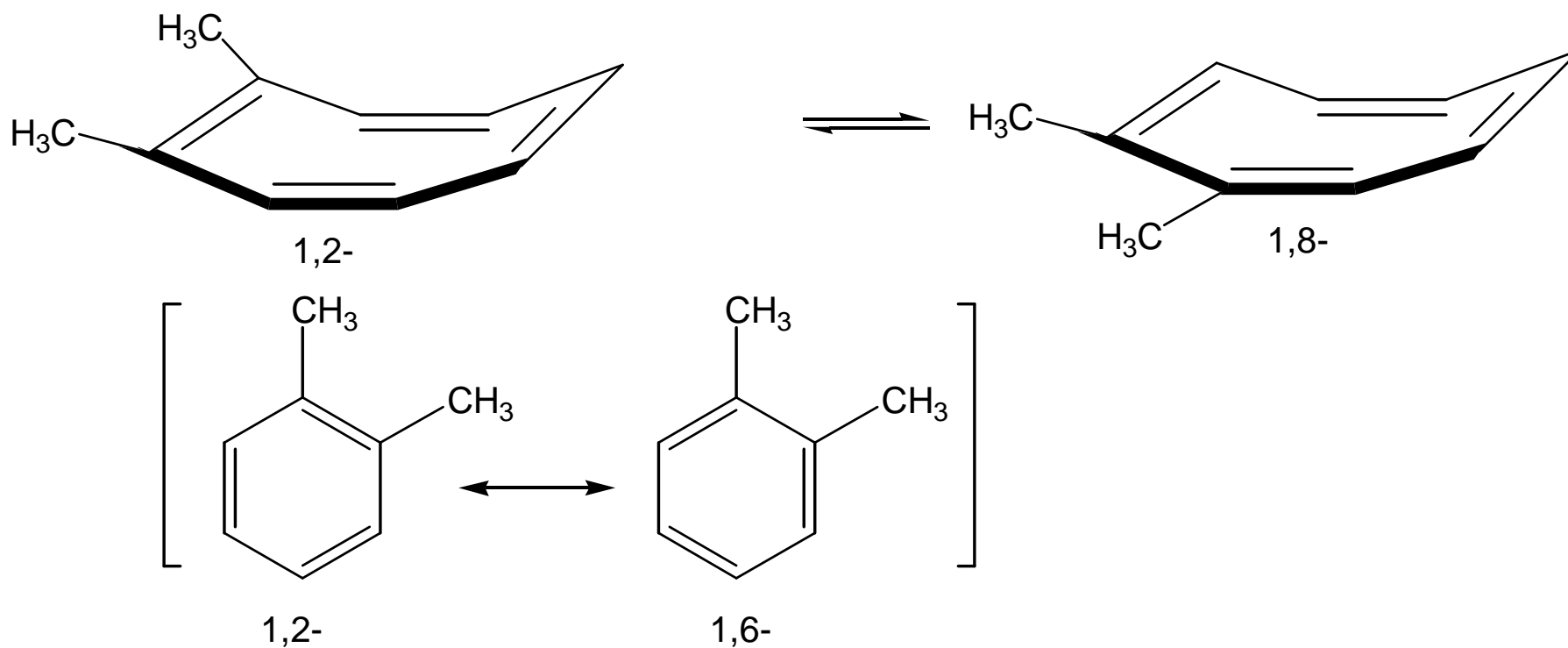


1,3,5-izomer:
Tři signály, trojčetná rotační osa

4. Jsou 1,2-dimethylcyklooktatraen a 1,8-dimethylcyklooktatraen stejné sloučeniny ?
Porovnejte s 1,2- a 1,6-dimethylbenzenem.

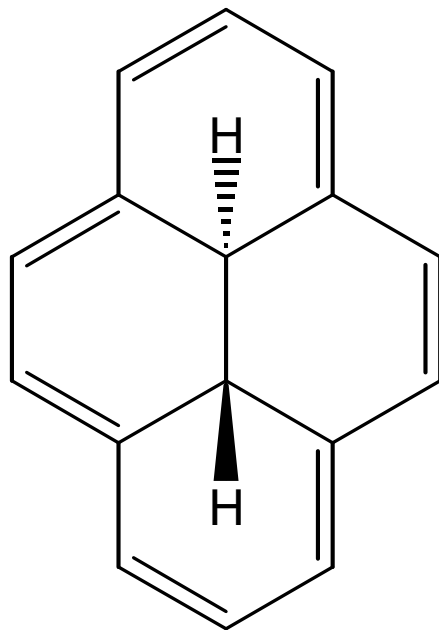
Řešení:

1,2-dimethylcyklooktatraen a 1,8-dimethylcyklooktatraen nejsou stejné sloučeniny, jde o dva izomery. Naproti tomu 1,2- a 1,6-dimethylbenzen představují dvě rezonanční struktury stejné látky: 1,2-dimethylbenzenu.

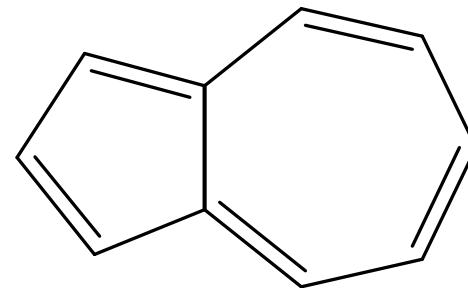


5. Na základě Hückelova pravidla označte následující molekuly za aromatické nebo antiaromatické:

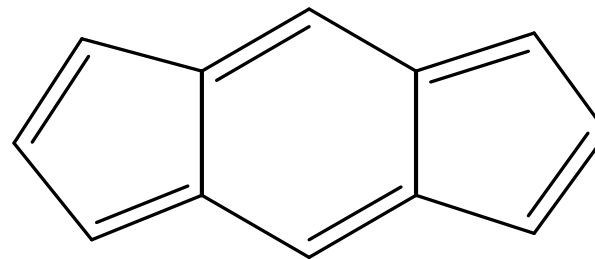
- a) [30]annulen
- b) [16]annulen
- c) *trans*-15,16-dihydropyren
- d) azulen
- e) S-indacen



trans-15,16-dihydropyren



azulen



S-indacen

Řešení:

a) [30]annulen

aromatický

b) [16]annulen

antiaromatický

c) *trans*-15,16-dihydropyren

aromatický

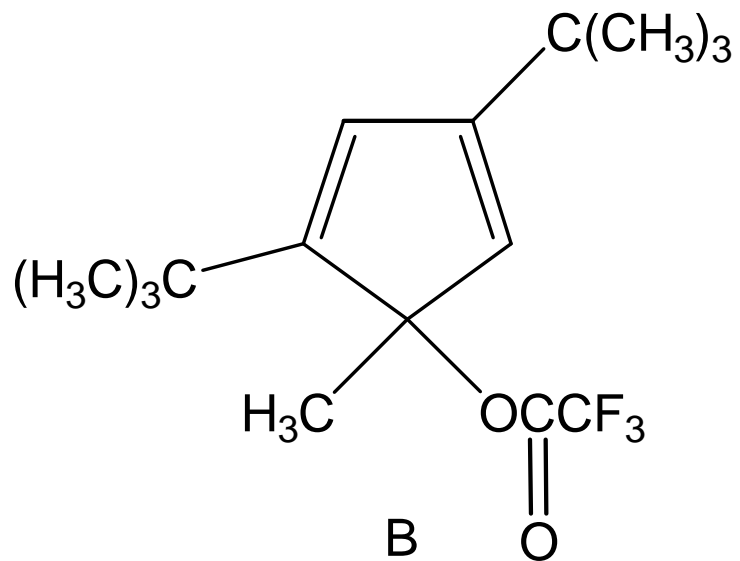
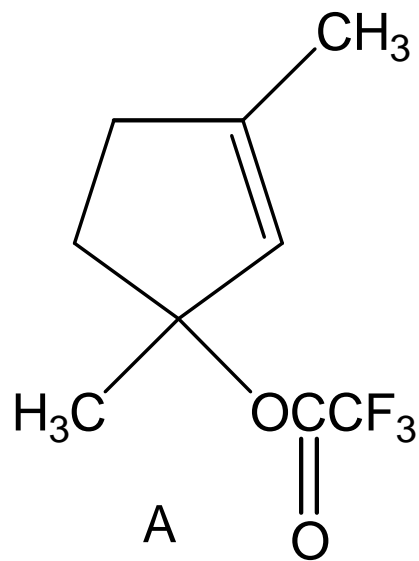
d) azulen

aromatický

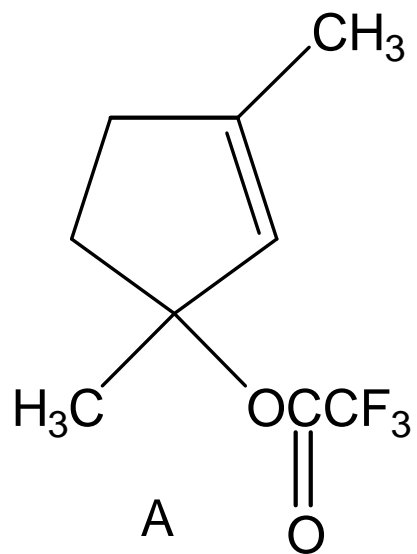
e) S-indacen

antiaromatický

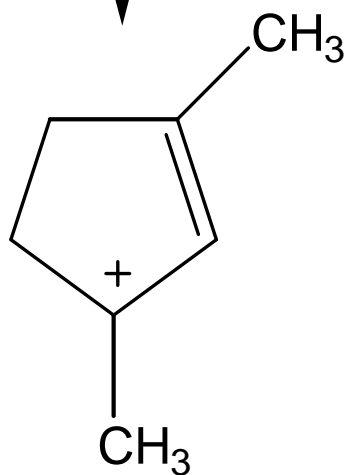
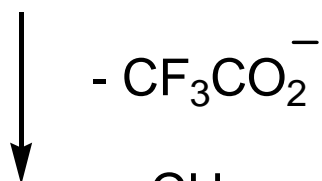
6. Rychlost solvolýzy sloučeniny A v 2,2,2-trifluorethanolu při 25 °C je 10^{14} -krát vyšší než rychlost solvolýzy sloučeniny B. Vysvětlete.



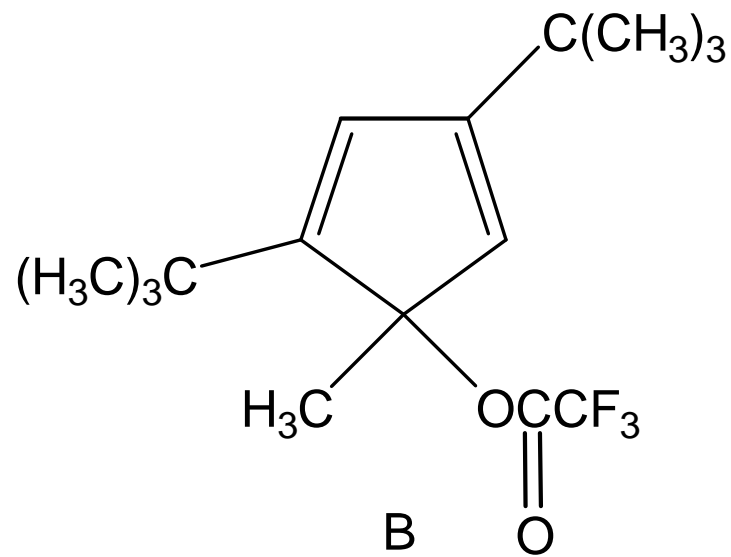
Řešení:



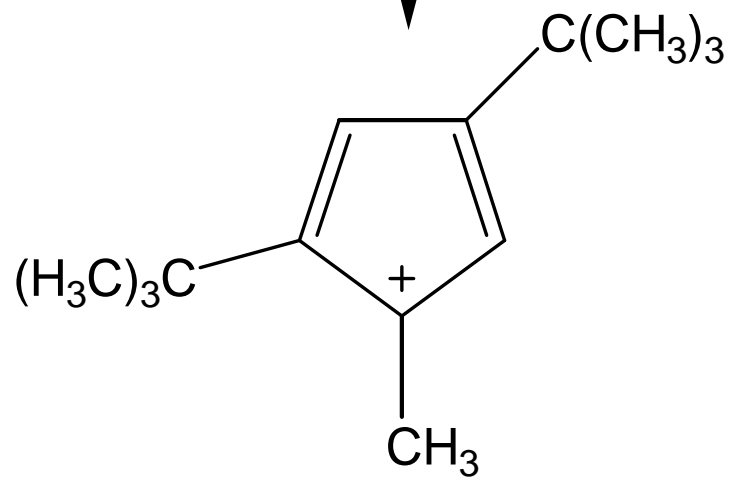
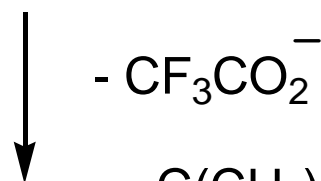
A



Snadno vznikající allylový kation



B



Velmi nesnadno vznikající antiaromatický
cyklopentadienylový kation

7. Na základě Hückelova pravidla označte následující molekuly za aromatické nebo antiaromatické:

- a) cyklopropenylový kation
- b) cyklononatetraenylový anion
- c) cykloundekapentaenylový anion.

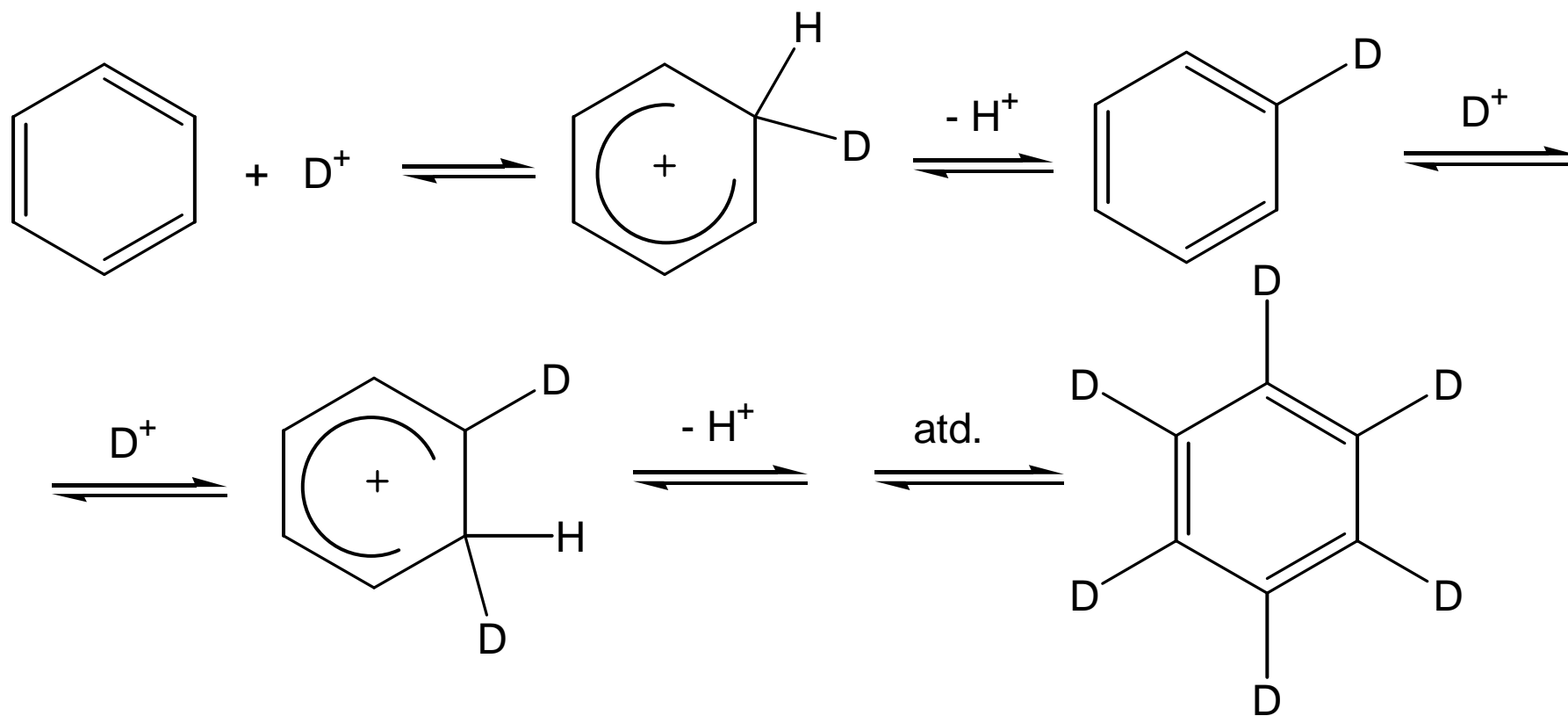
Řešení:

- a) cyklopropenylový kation
- b) cyklononatetraenylový anion
- c) cykloundekapentaenylový anion.

aromatický
aromatický
antiaromatický

8. Jestliže se benzen rozpustí v D_2SO_4 , zmizí jeho signál v 1H NMR spektru na 7,27 ppm a vznikne nová sloučenina s molekulovou hmotností 84. Jaká je to sloučenina ? Napište, jakým mechanismem vzniká.

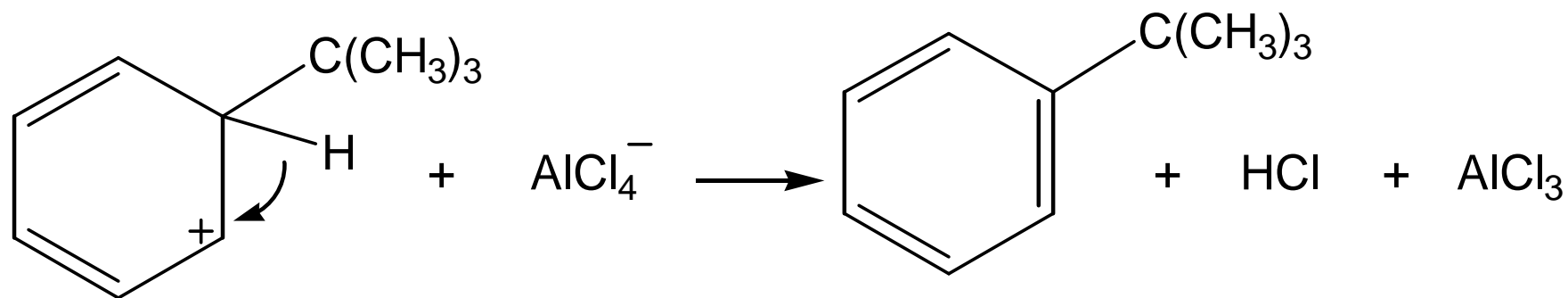
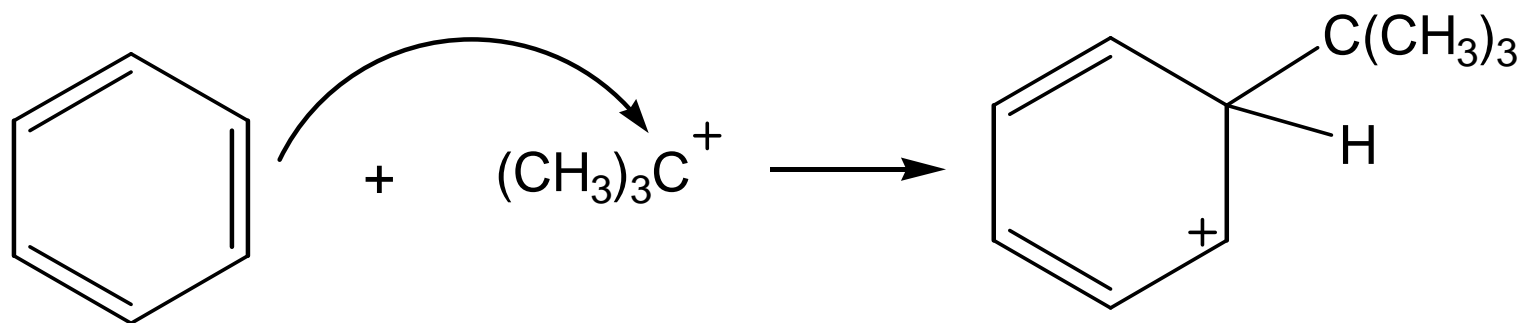
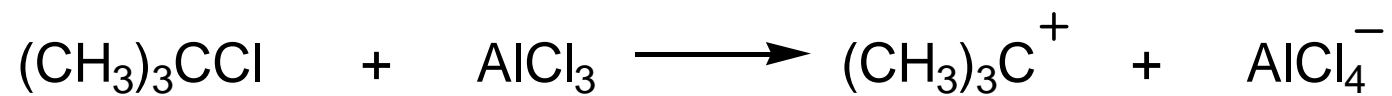
Řešení:



Molekulová hmotnost 84

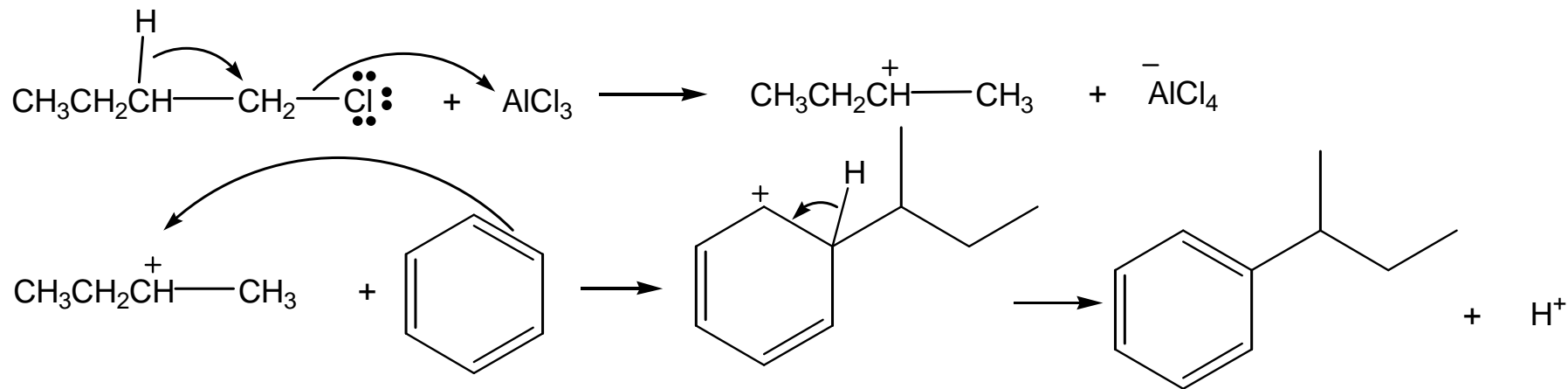
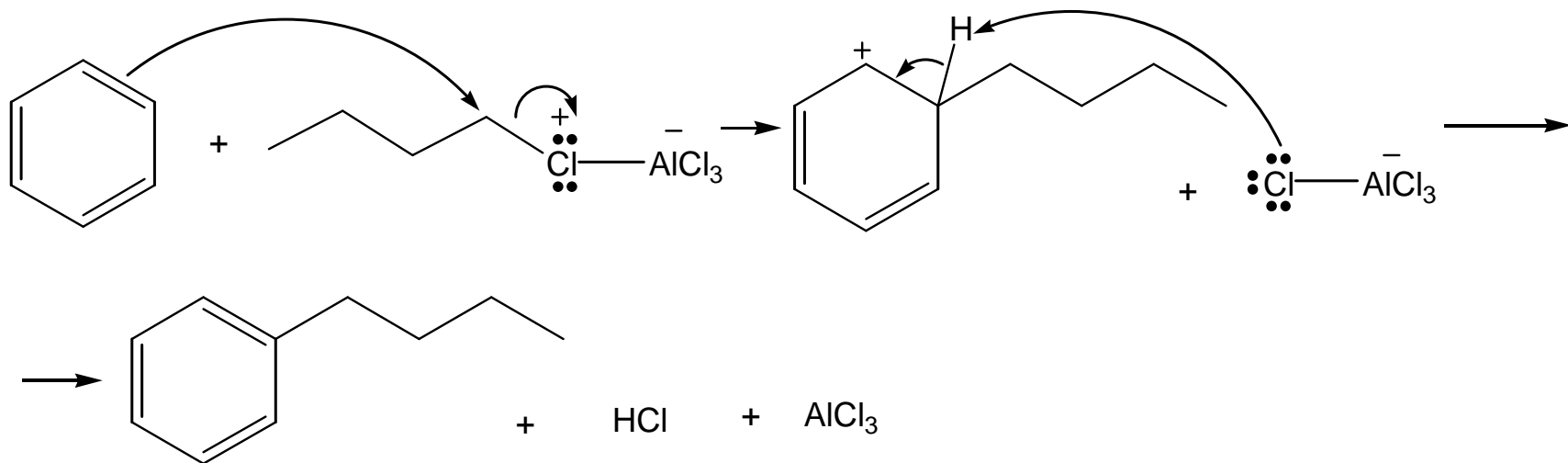
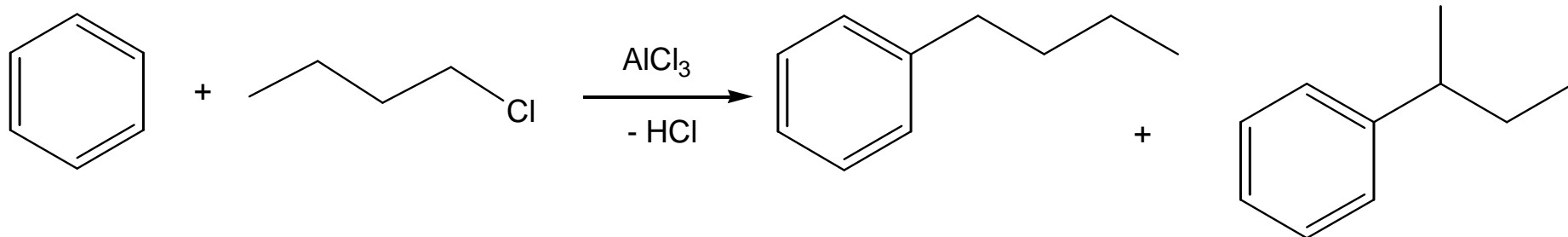
9. Napište mechanismus vzniku (1,1-dimethylethyl)benzenu z 2-chlor-2-methylpropanu, benzenu a katalytického množství AlCl_3 .

Řešení:

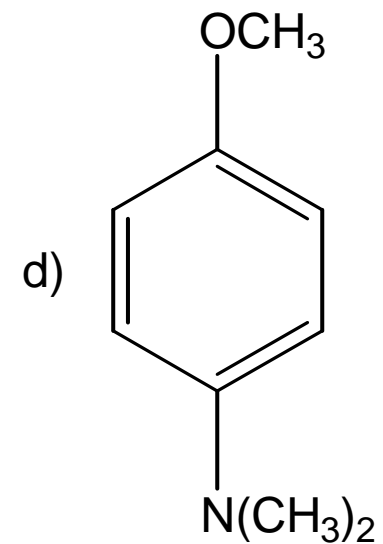
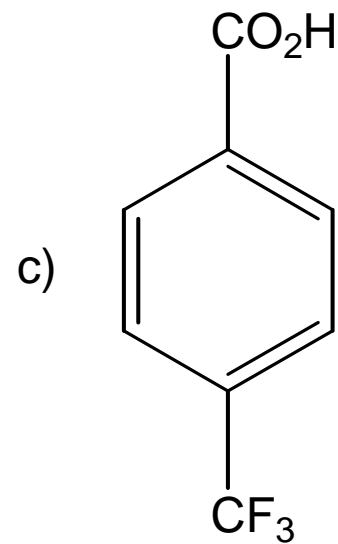
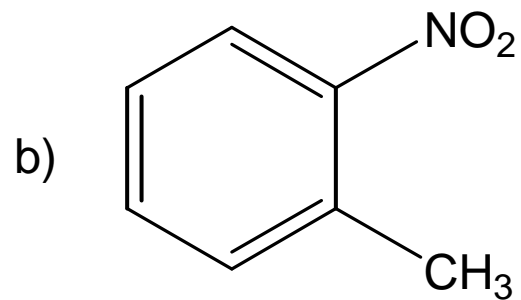
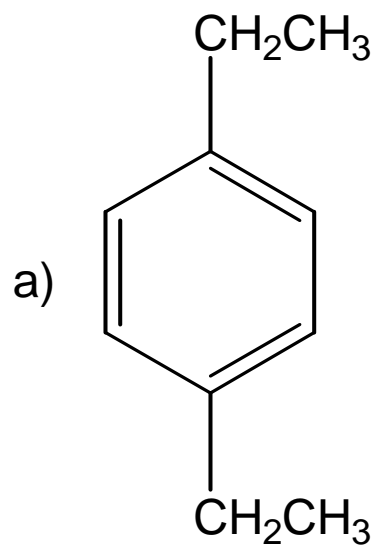


10. Pokus o alkylaci benzenu 1-chlorbutanem za přítomnosti AlCl_3 nedává butylbenzen, ale (1-methylpropyl)benzen. Napište mechanismus této reakce.

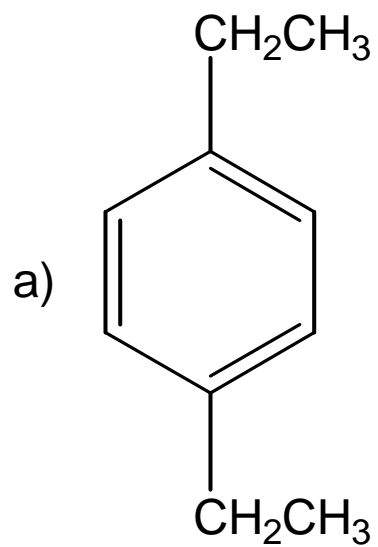
Řešení:



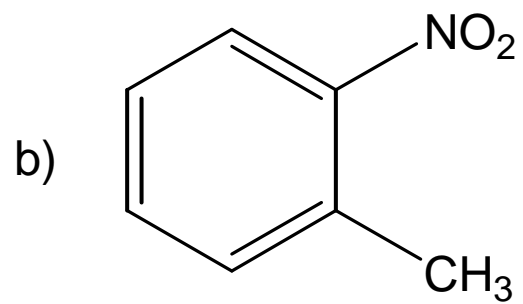
1. Uveďte, jestli jsou benzenová jádra v uvedených sloučeninách aktivovaná nebo deaktivovaná.



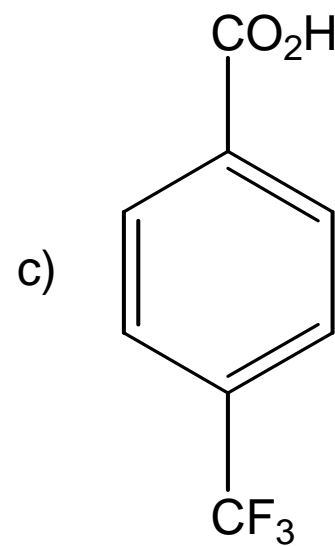
Řešení:



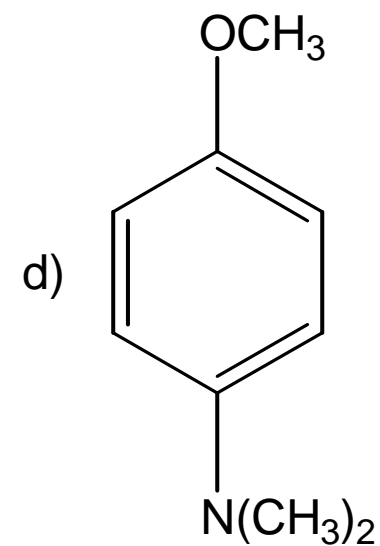
Aktivováno



Deaktivováno

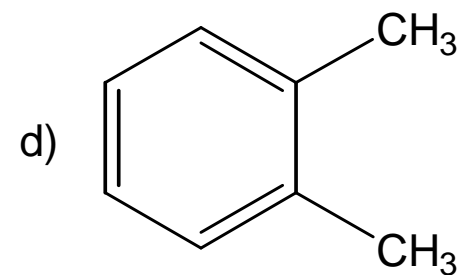
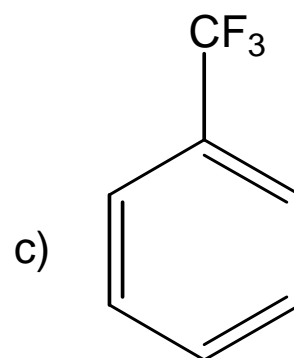
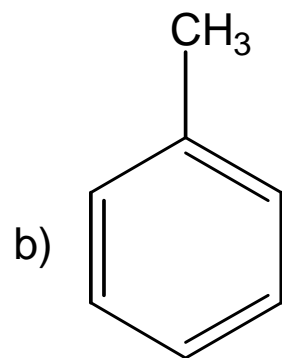
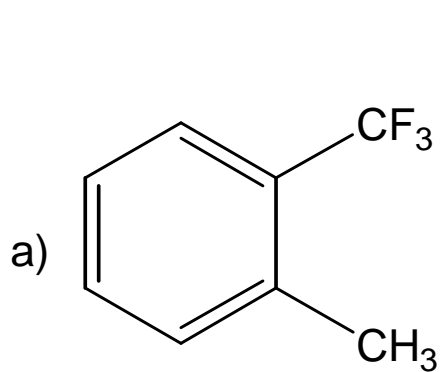


Deaktivováno

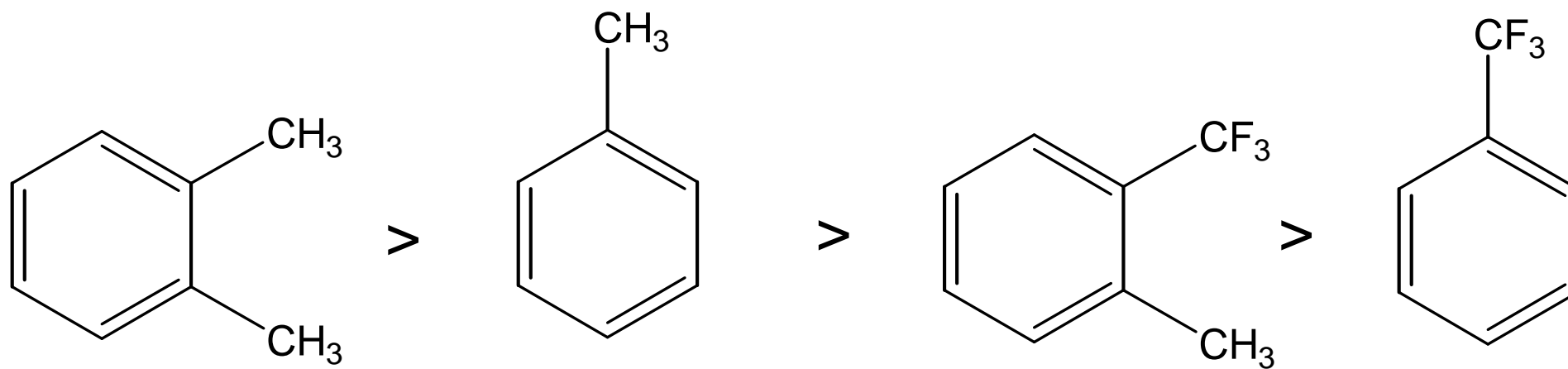


Aktivováno

2. Seřad'te uvedené sloučeniny v pořadí snižující se aktivity v elektrofilní substituci:



Řešení:



3. Elektrofilní bromace směsi 1 molu methylbenzenu a 1 molu (trifluormethyl)benzenu jedním ekvivalentem bromu dává jen 1-brom-2-methylbenzen a 1-brom-4-methylbenzen. Vysvětlete.

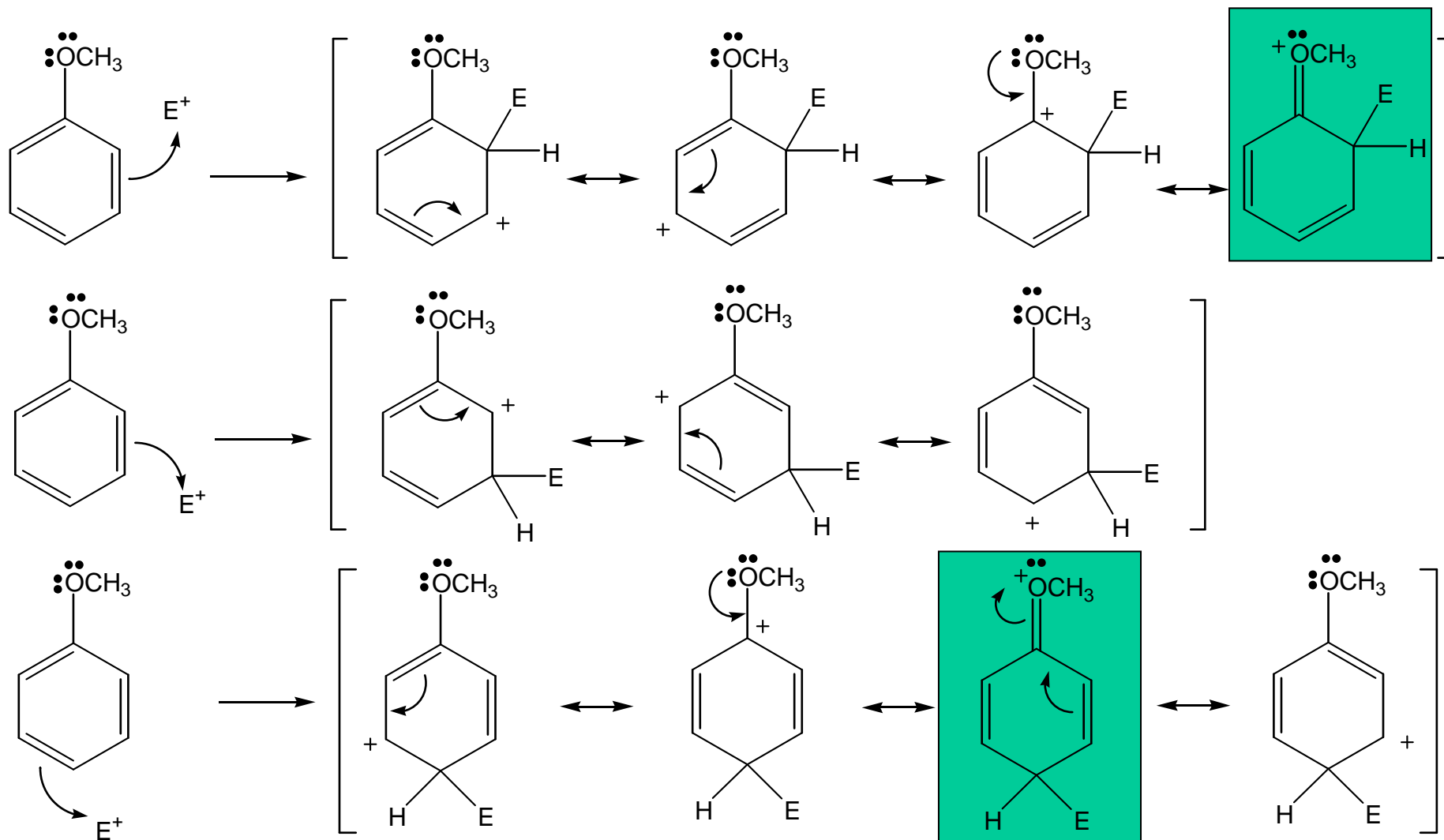
Řešení:

Methylbenzen je aktivován pro elektrofilní substituci, takže reaguje mnohem rychleji, než stačí reagovat (trifluormethyl)benzen. Methylová skupina řídí do poloh ortho (1,2-) a para (1,4-).

4. Předpovězte výsledek elektrofilní aromatické substituce methoxybenzenu (anisolu) obecným elektrofilem E^+ .

Řešení:

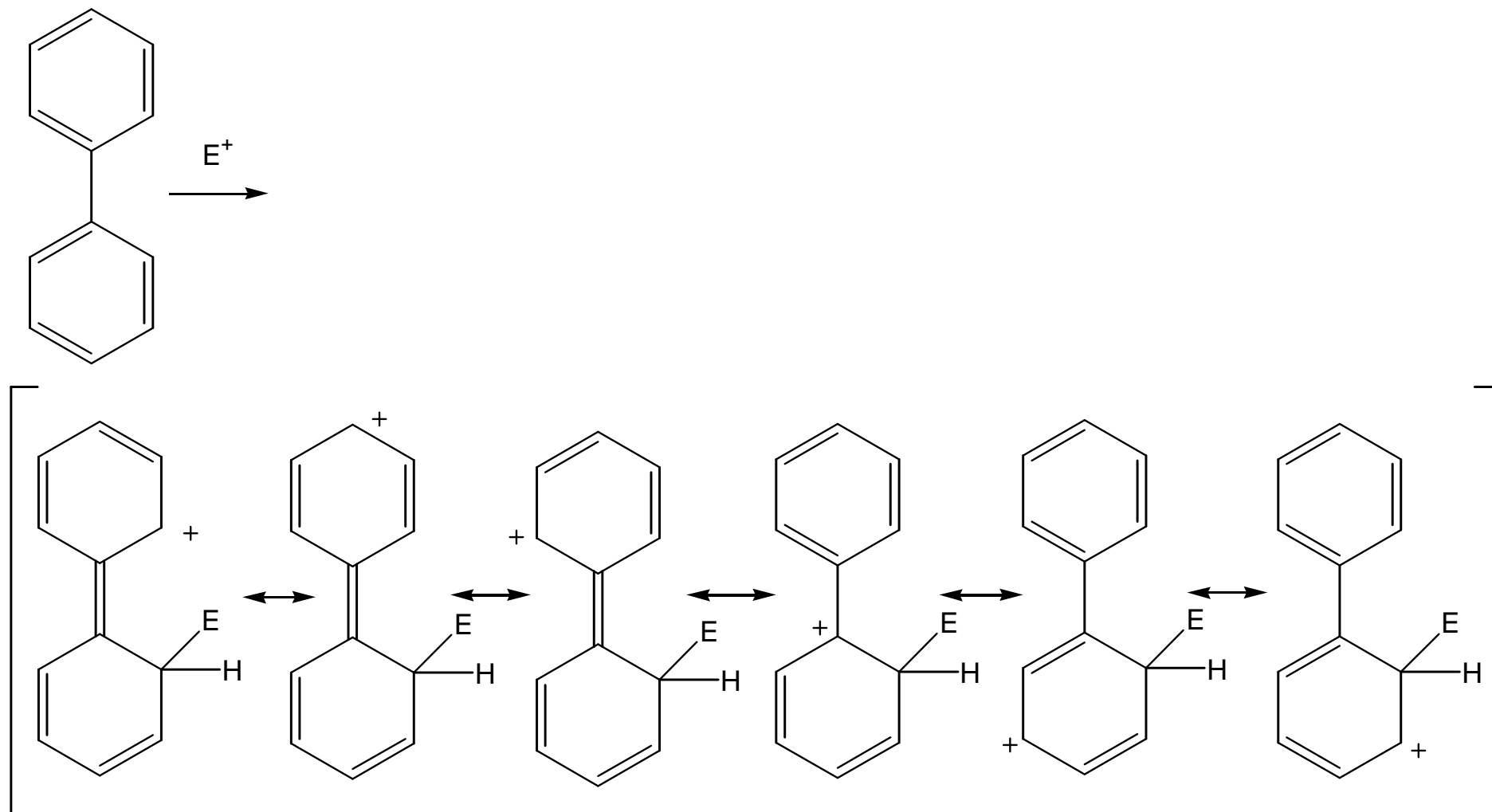
U ortho a para ataku existují zvláště výhodné zeleně označené rezonanční struktury, ve kterých se elektronový pár na kyslíku zapojí do rezonance a stabilizuje tak strukturu. Protože u meta substituce tato možnost není, vznikne směs ortho (1,2-) a para (1,4-) derivátů.



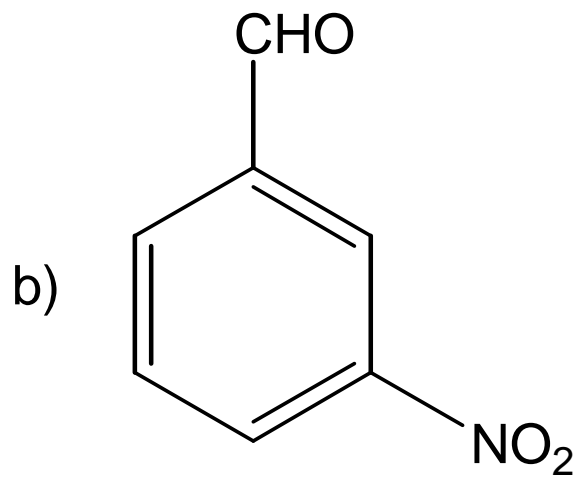
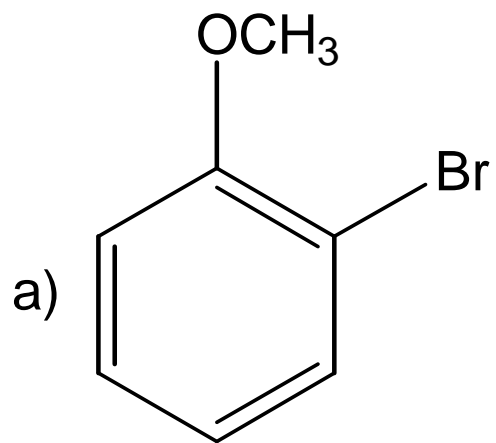
5. Do které polohy řídí fenyl jako substituent ? Nakreslete příslušné rezonanční struktury.

Řešení:

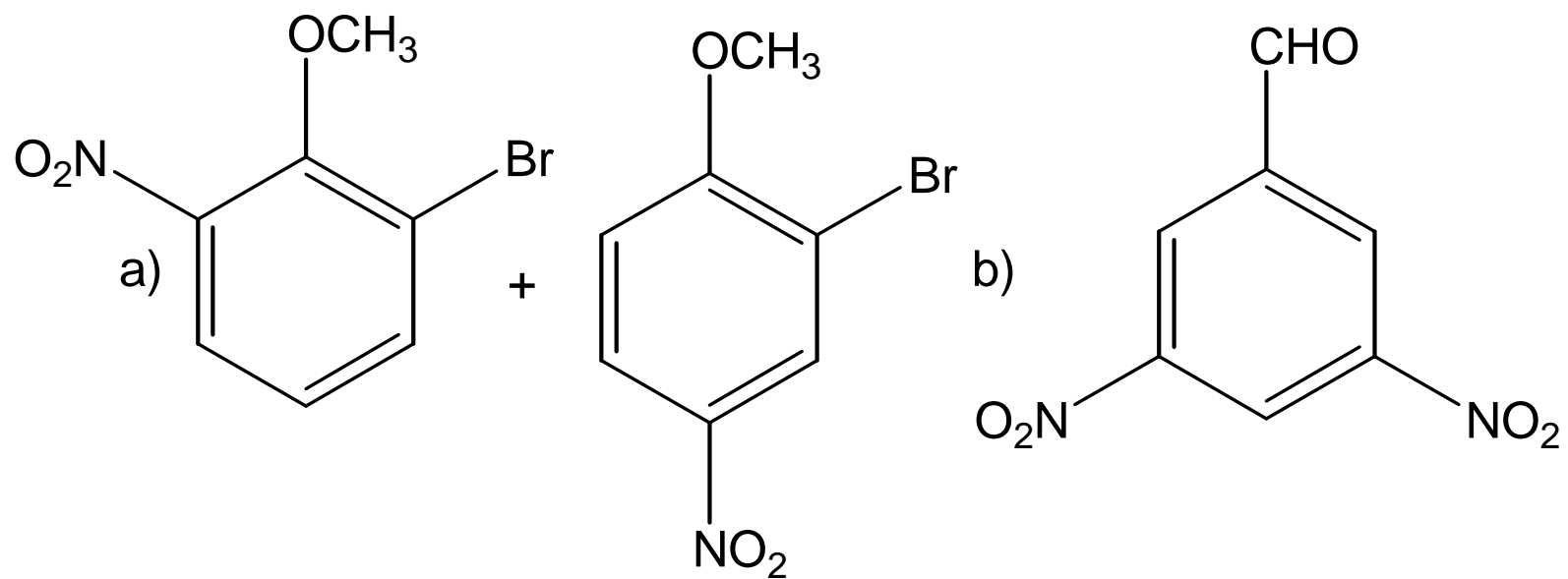
Fenyl je rezonanční donor a řídí do ortho a para polohy – viz uvedených šest rezonančních struktur (podobně je možno napsat struktury pro para substituci).



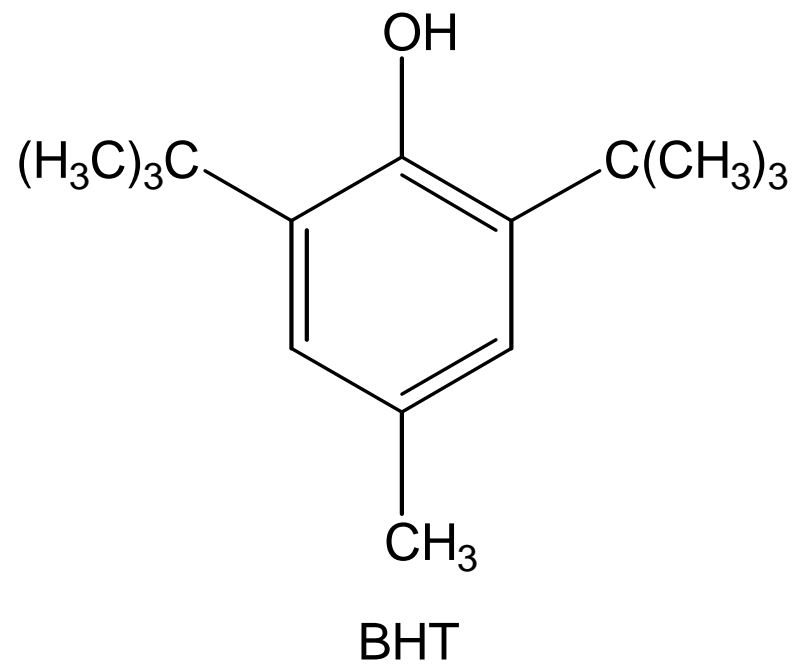
6. Předpovězte výsledek mononitrace:



Řešení:

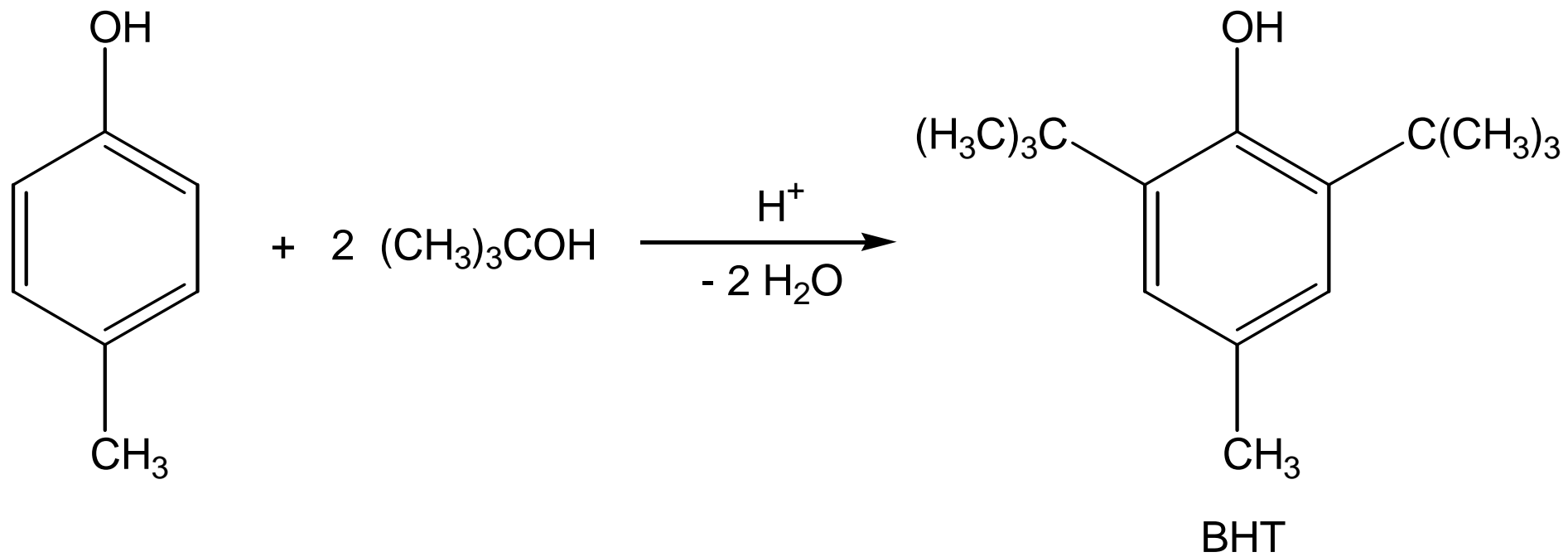


7. Navrhněte syntézu konzervační látky BHT ze 4-methylfenolu.



Řešení:

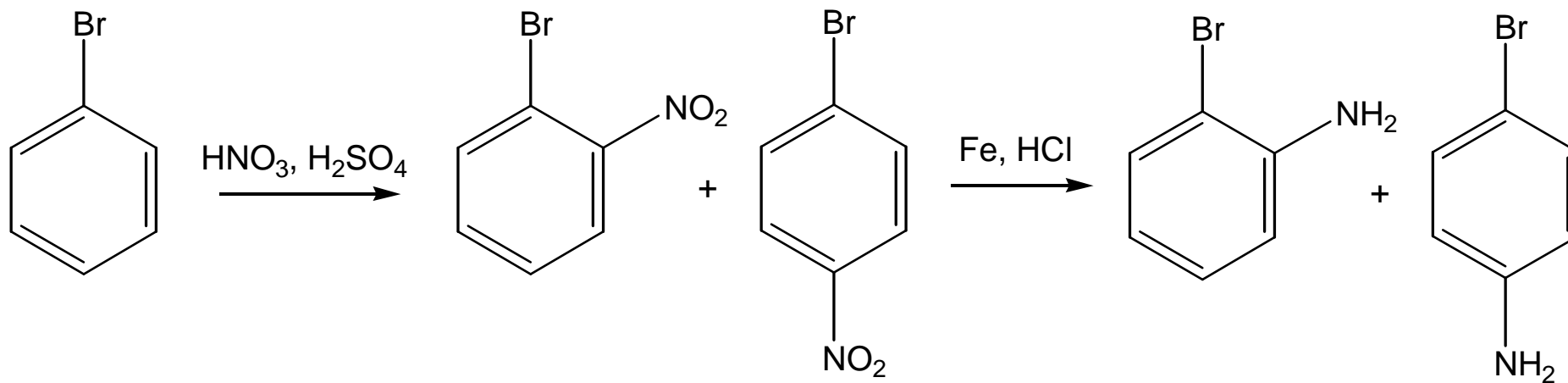
Friedlova-Craftsova alkylace:



8. 3-Brombenzenamin je možné získat z nitrobenzenu bromací následovanou redukcí Fe/HCl. Je možné vyjít z brombenzenu a dospět ke stejnému produktu nitrací následovanou redukcí ?

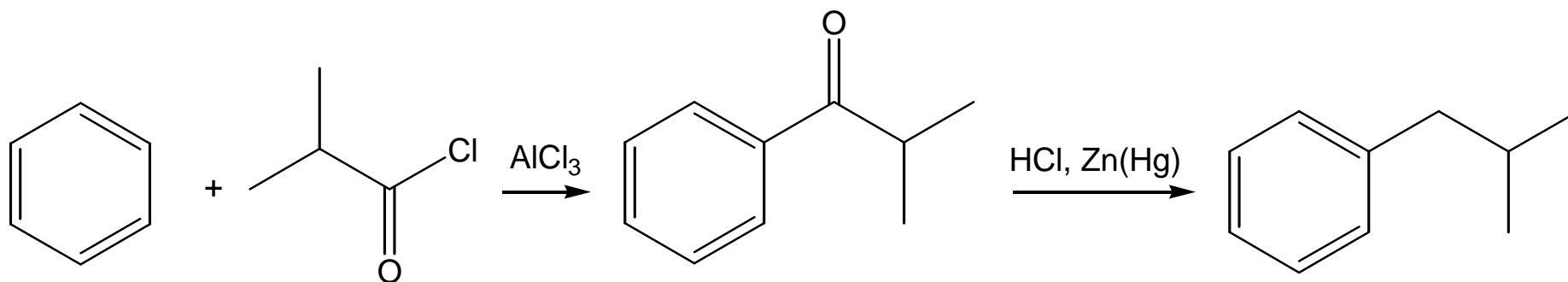
Řešení:

Ne, protože nitrací brombenzenu dostaneme jen ortho a para deriváty, které po reduci poskytnou 2-brombenzenamin a 4-brombenzenamin.



9. Napište, jak byste syntetizovali (2-methylpropyl)benzen z benzenu.

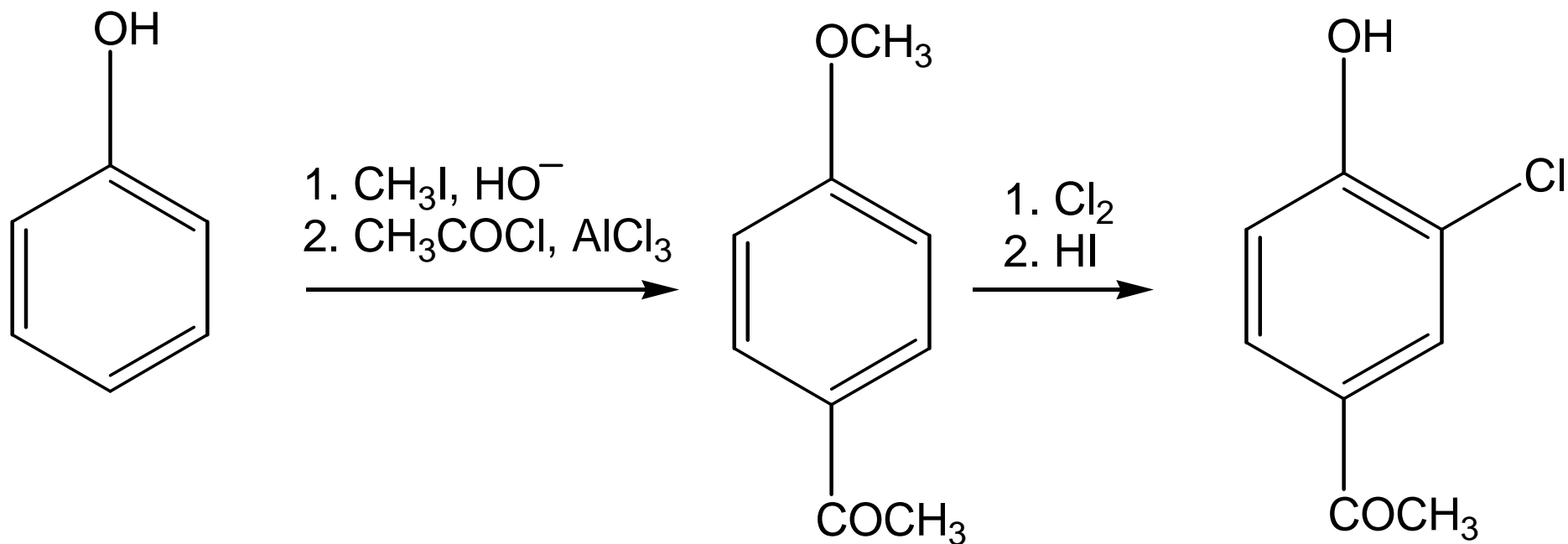
Řešení:



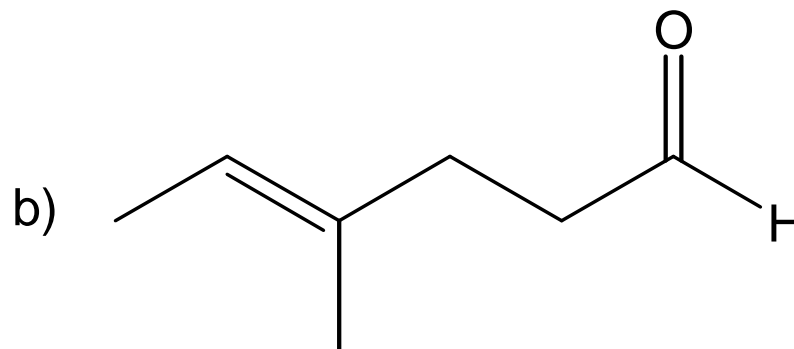
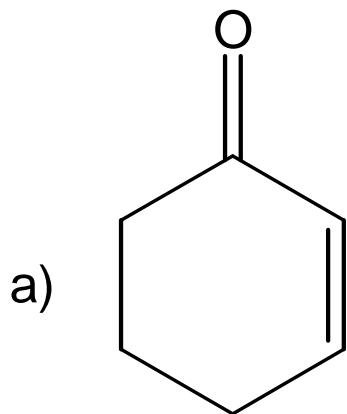
Přímá Friedlova-Craftsova alkylace benzenu 1-chlor-2-methylpropanem dává produkt přesmyku uhlíkového elektrofilu: (1,1-dimethylethyl)benzen (*terc*-butylbenzen), takže tuto cestu nelze použít.

10. Připravte 4-acetyl-2-chlorfenol z fenolu.

Řešení:



1. Pojmenujte následující sloučeniny nebo naopak nakreslete odpovídající struktury.



c) 4-Oktyn-3-on

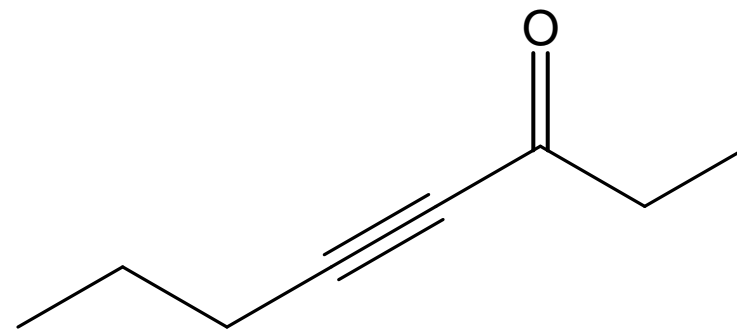
d) 3-Hydroxybutanal

e) 4-Bromcyklohexanon

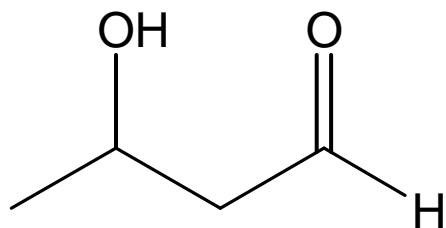
Řešení:

a) 2-Cyklohexenon b) (*E*)-4-Methyl-4-hexenal

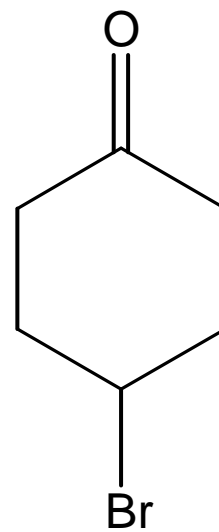
c)



d)



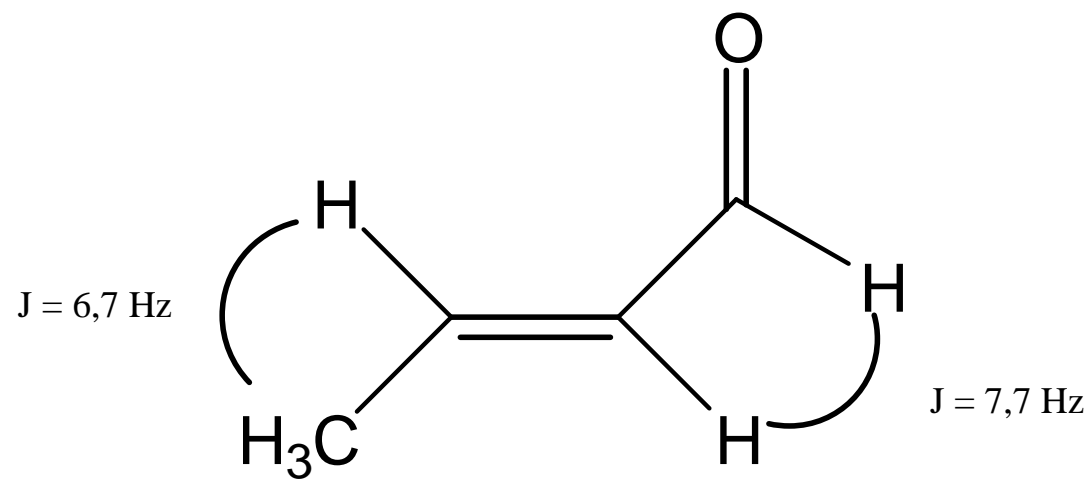
e)



2. Neznámá sloučenina molekulárního vzorce C_4H_6O vykazuje následující spektrální data: 1H NMR $\delta = 2,03$ (dd, $J = 6,7$ Hz, $1,6$ Hz, 3H), $6,06$ (ddq, $J = 16,1$ Hz, $7,7$ Hz, $1,6$ Hz, 1H), $6,88$ (dq, $J = 16,1$ Hz, $6,7$ Hz, 1H), $9,47$ (d, $J = 7,7$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR $\delta = 18,4$, $132,8$, $152,1$, $191,4$ ppm; UV $\lambda_{max} = 220$ a 314 nm. Navrhněte strukturu.

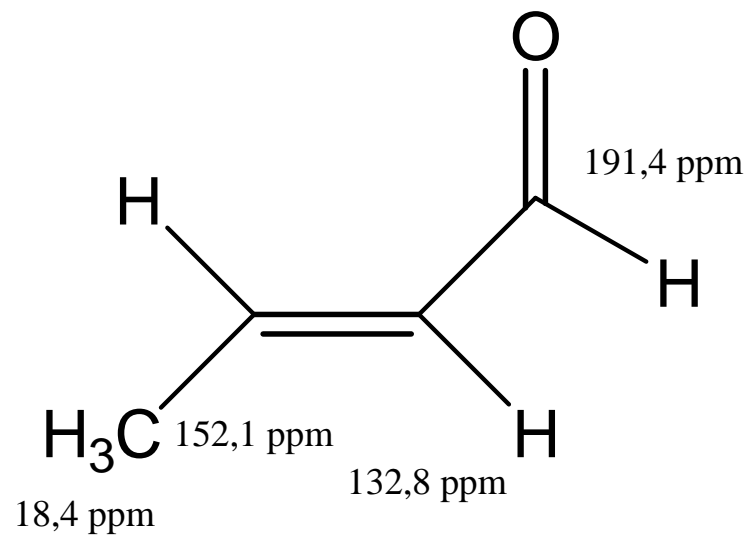
Řešení:

^1H :

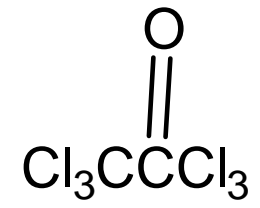
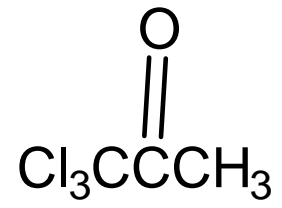
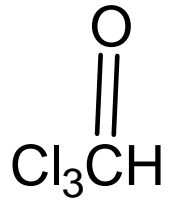


$$J_{\text{trans}} = 16,1 \text{ Hz}$$
$$J(\text{CH}_3\text{-H}_2) = 1,6 \text{ Hz}$$

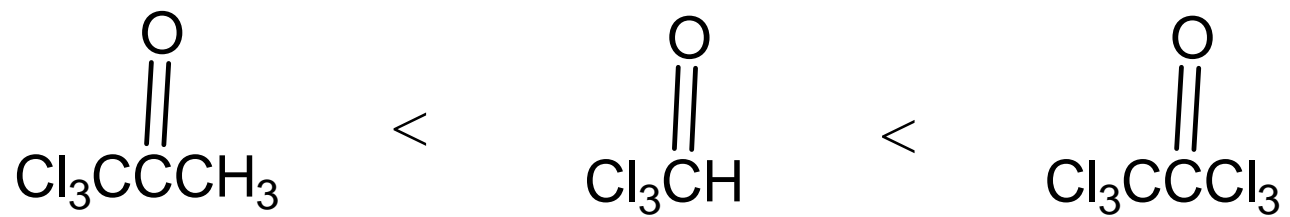
^{13}C :



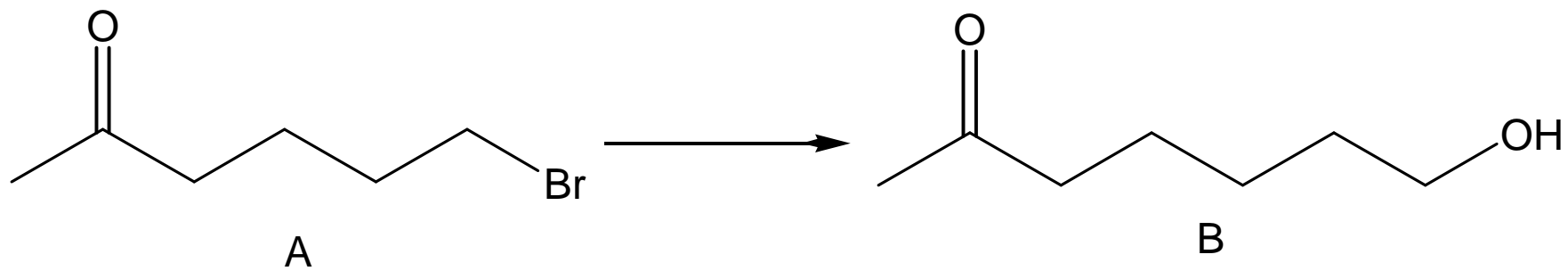
3. Seřad'te v pořadí stoupající snadnosti hydratace:



Řešení:

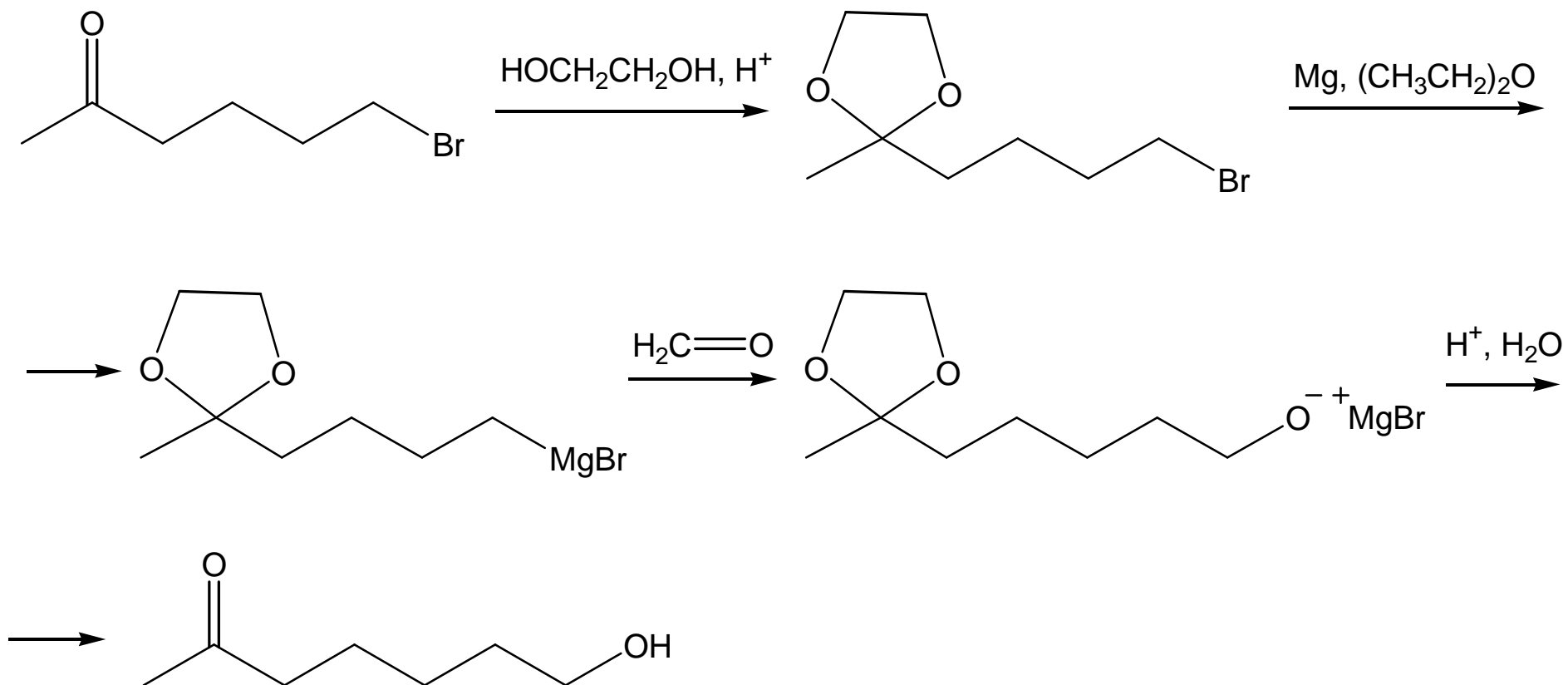


4. Navrhněte jak provést syntézu látky B z látky A:

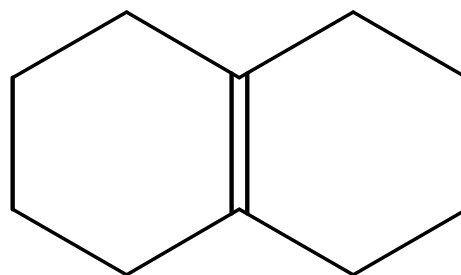


Řešení:

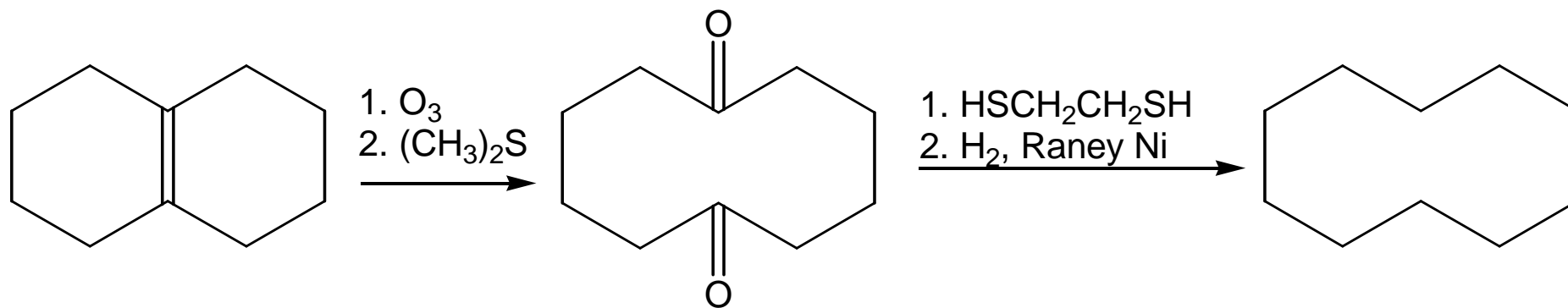
Před přípravou Grignardova činidla musíme karbonylovou skupinu chránit acetalizací.



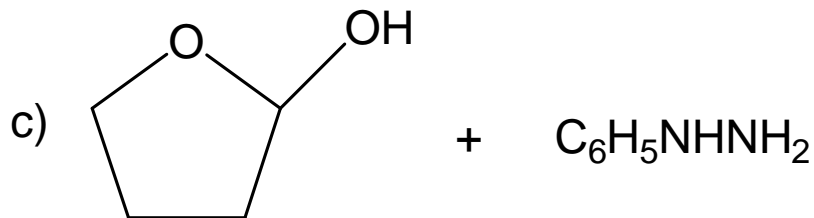
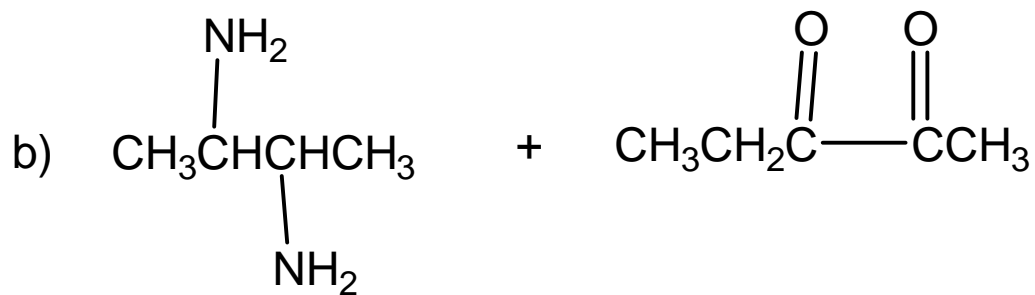
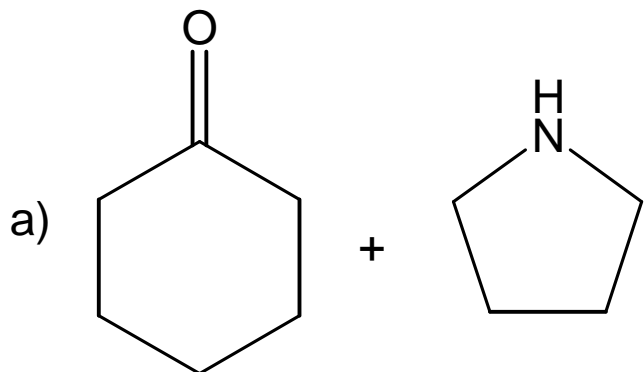
5. Navrhněte možnou syntézu cyklodekanu z



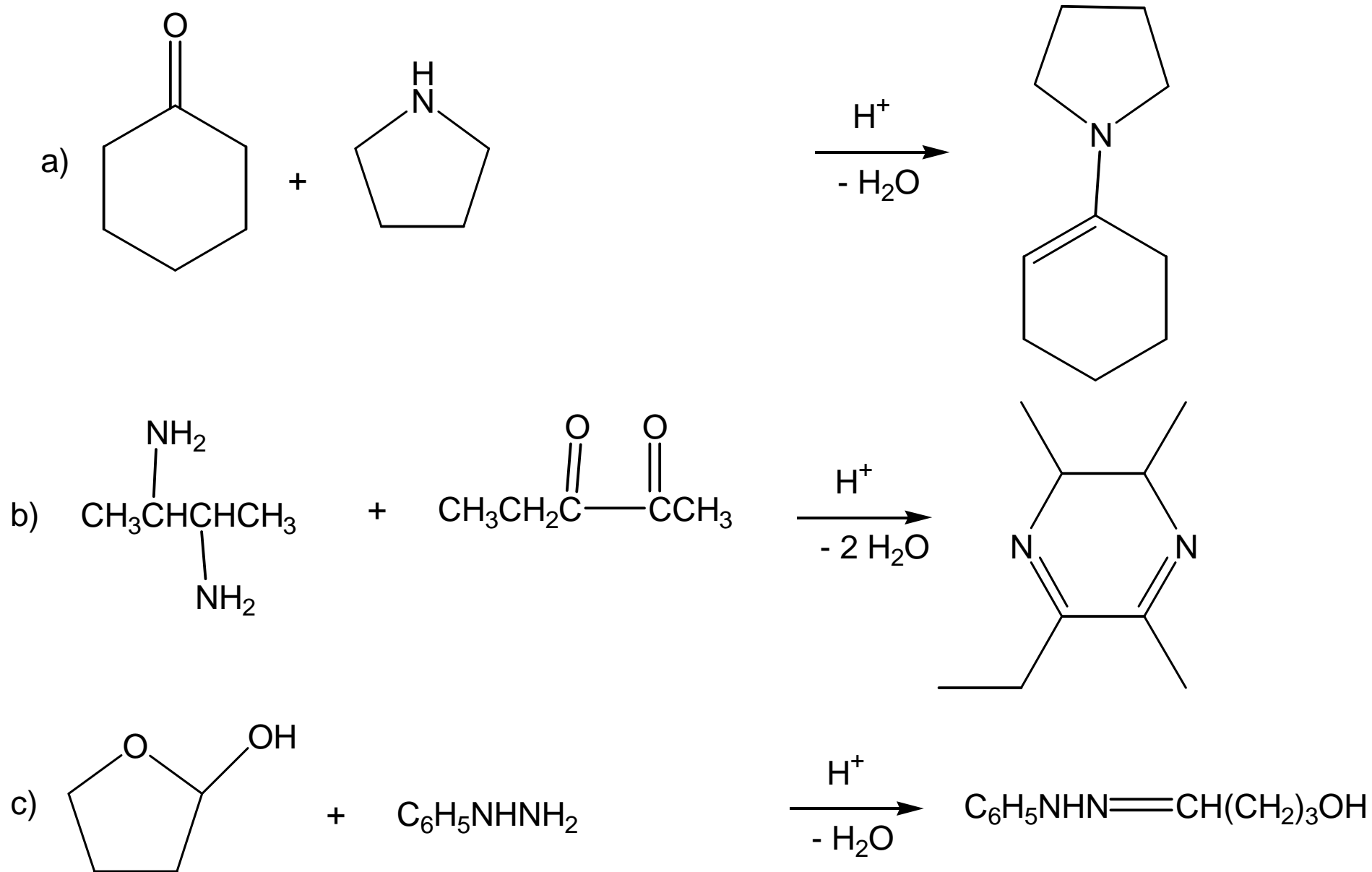
Řešení:



6. Napište produkty následujících reakcí za podmínek kyselé katalýzy:

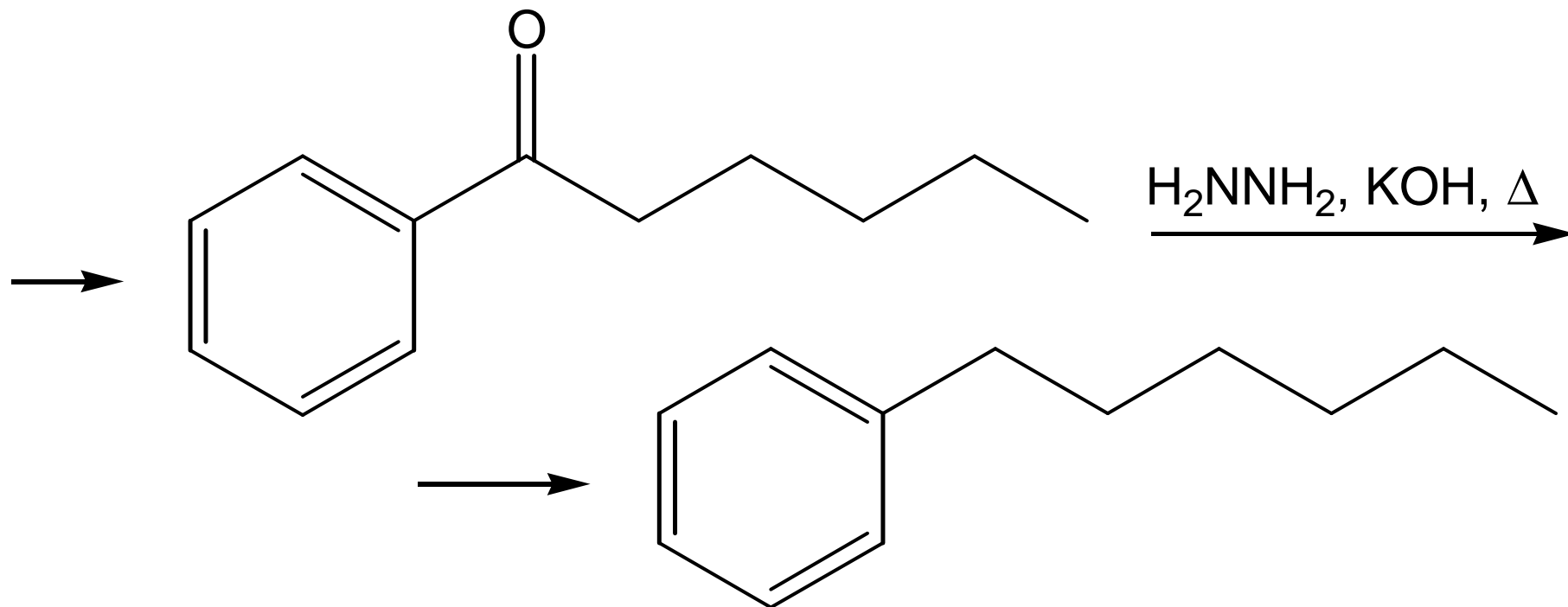
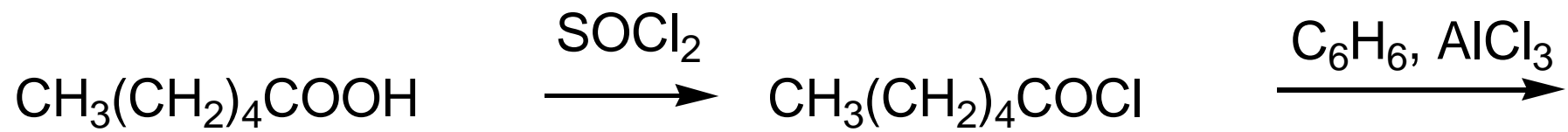


Řešení:



7. Navrhněte syntézu hexylbenzenu z hexanové kyseliny

Řešení:



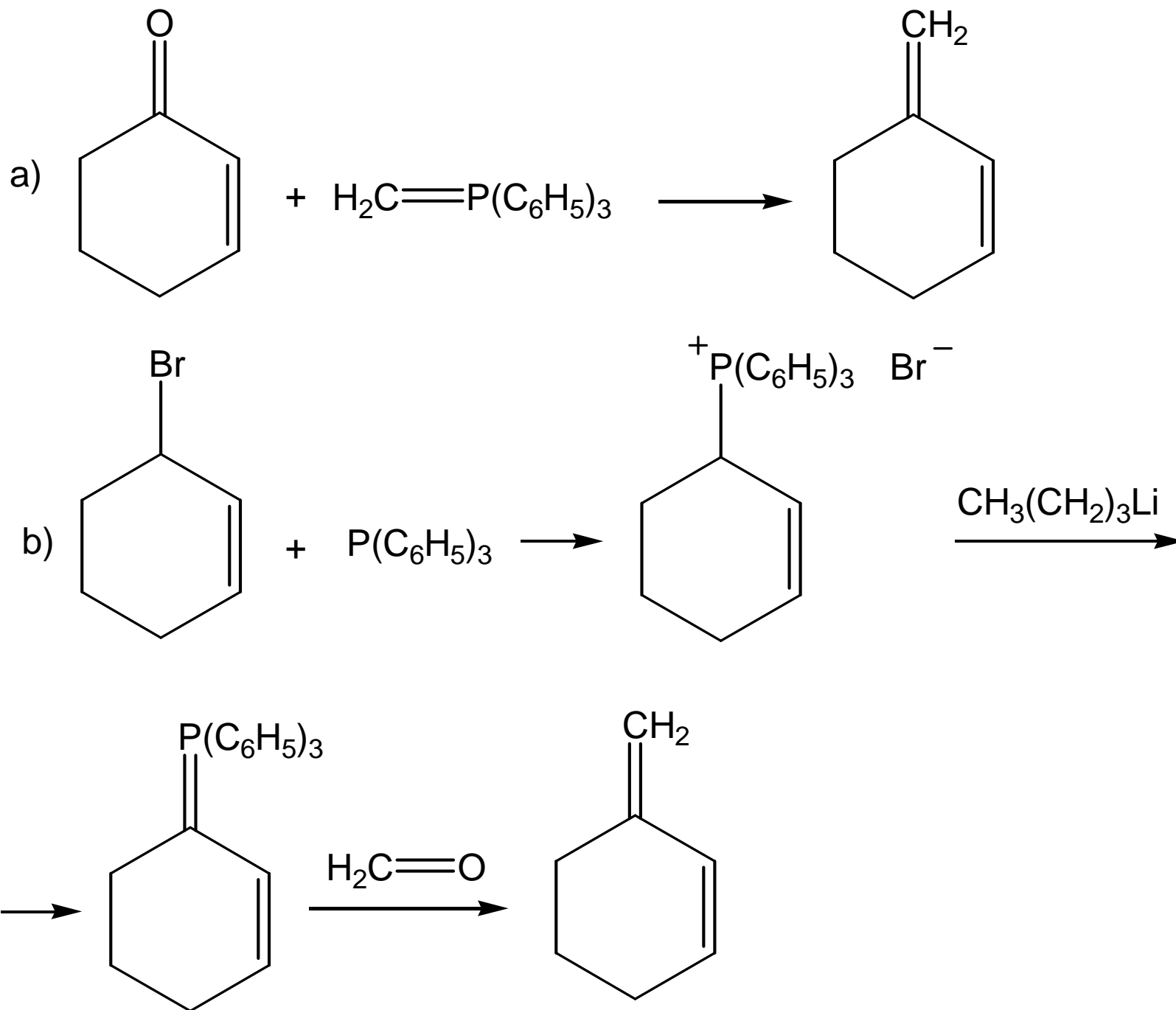
8. Navrhněte syntézu 3-methylencyklohexenu z

a) 2-cyklohexenonu

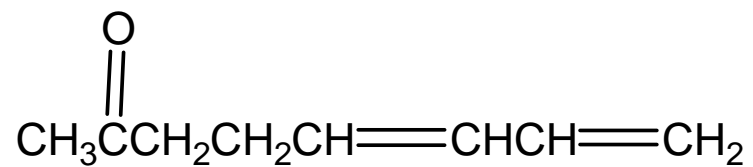
b) 3-bromcyklohexenu

s použitím Wittigovy reakce

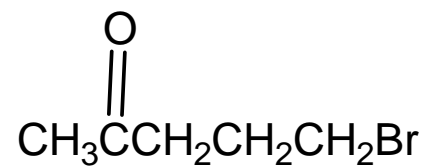
Řešení:



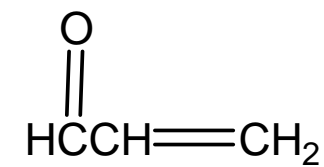
9. Navrhněte syntézu uvedeného dienonu z naznačených výchozích látek:



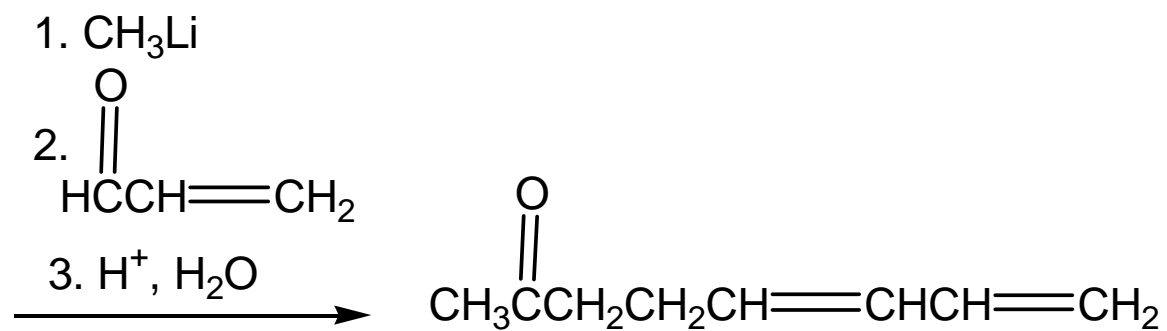
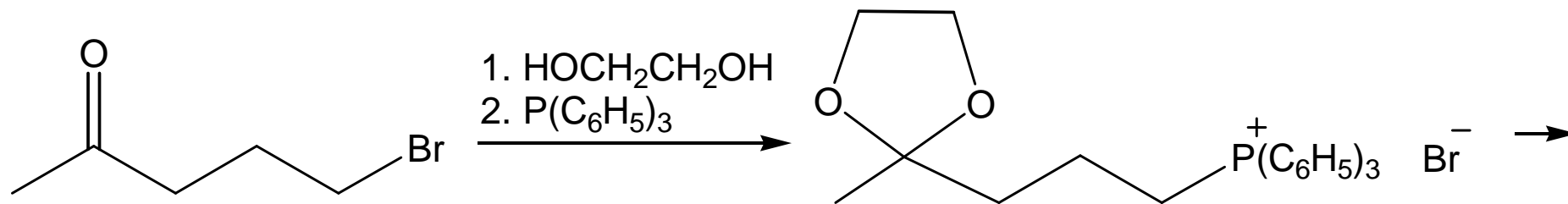
z



a

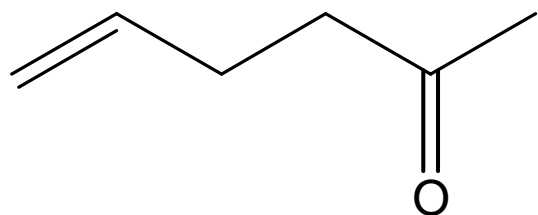


Řešení:

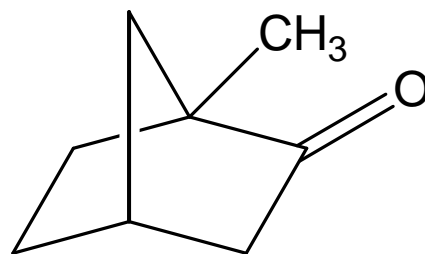


10. Předpovězte výsledek oxidací následujících látek peroxykarboxylovými kyselinami:

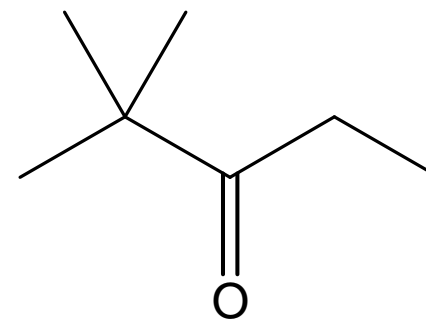
a)



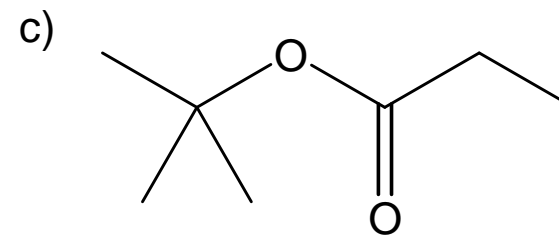
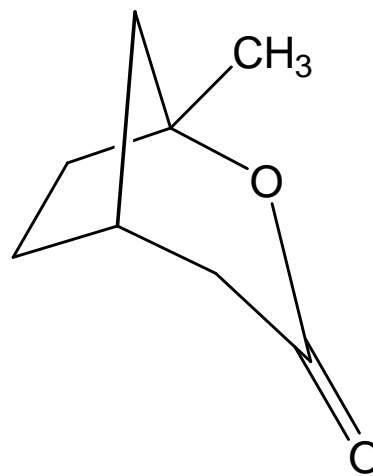
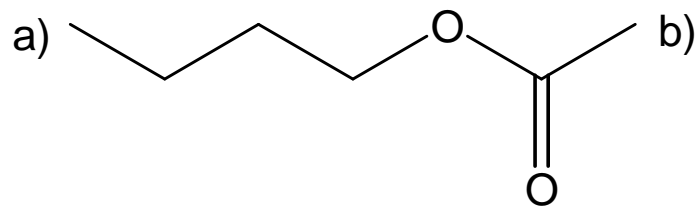
b)



c)



Řešení:



1. Najděte nejkyslejší vodík v následujících sloučeninách a nakreslete strukturu odpovídajících enolátových iontů:

a) acetaldehyd

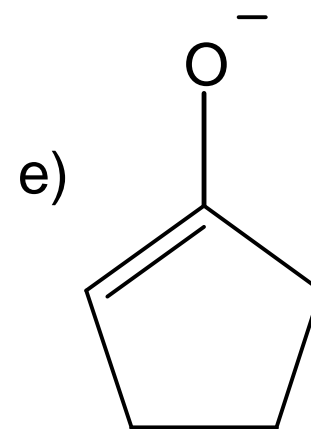
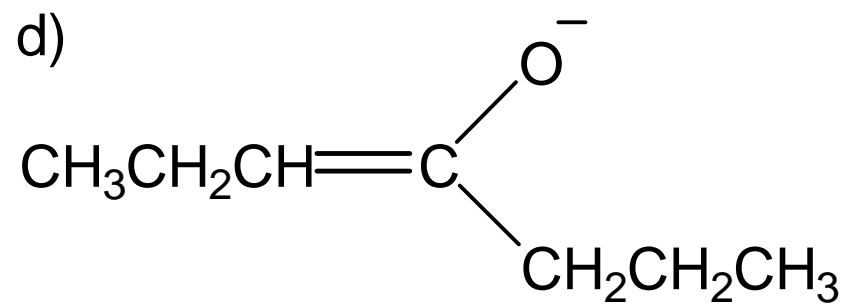
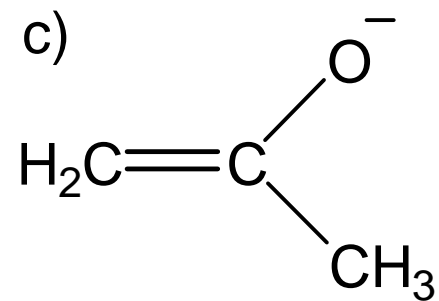
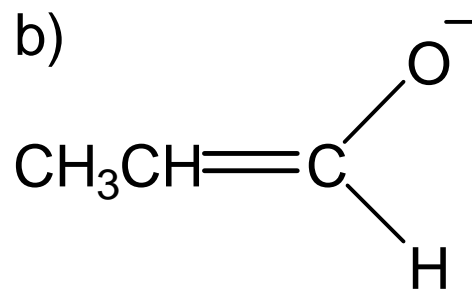
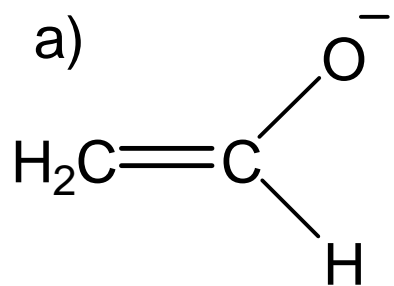
b) propanal

c) propanon

d) 4-heptanon

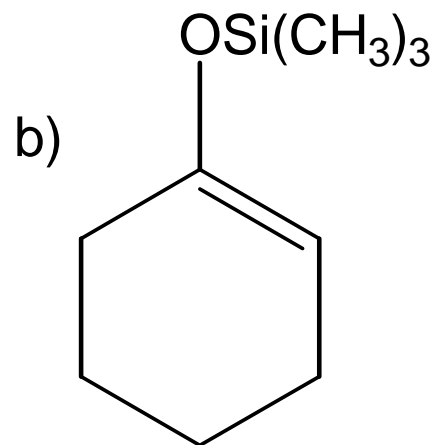
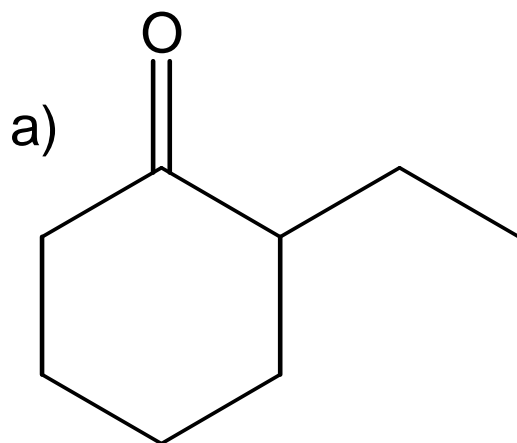
e) cyklopentanon

Řešení:



2. Jaké produkty dává enolát cyklohexanonu s a) jodethanem a b) chlortrimethylsilanem ?

Řešení:



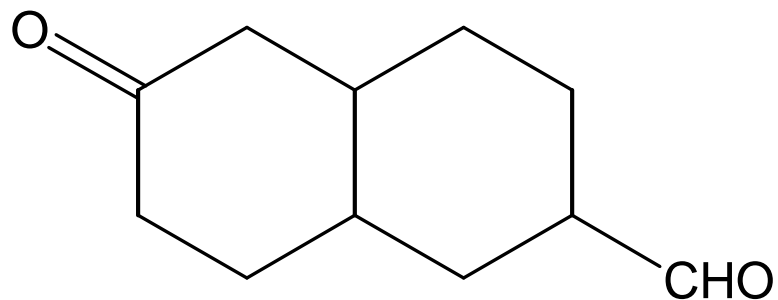
3. Napište jaké produkty deuteriové výměny (jestli vůbec nějaké) vzniknou reakcí následujících sloučenin s roztokem NaOD v D₂O:

a) cykloheptanon

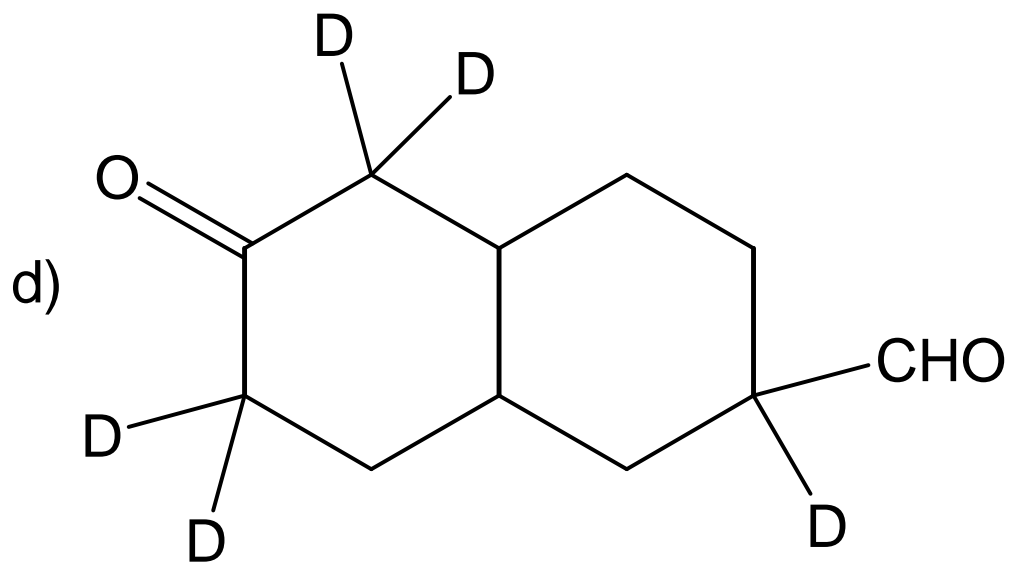
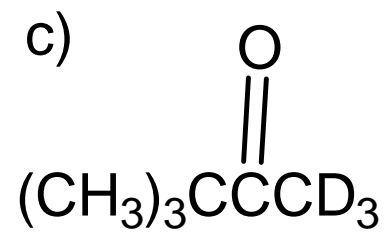
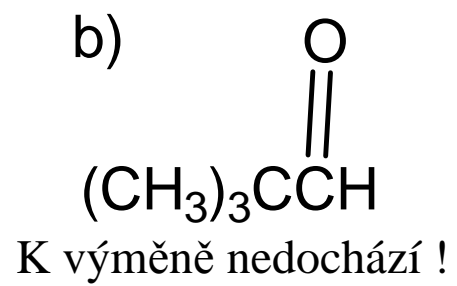
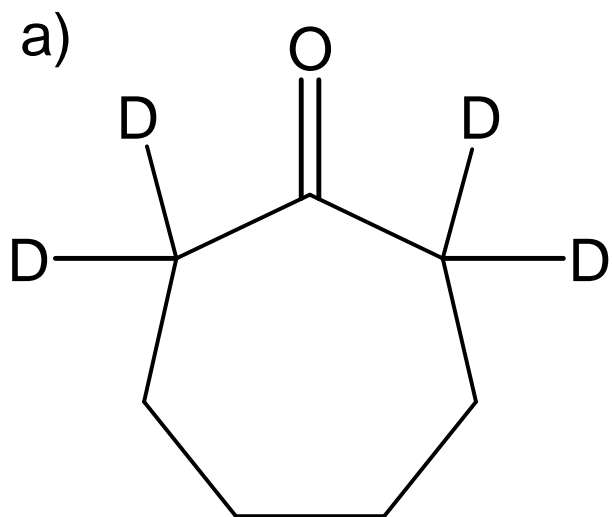
b) 2,2-dimethylpropanal

c) 3,3-dimethyl-2-butanon

d)

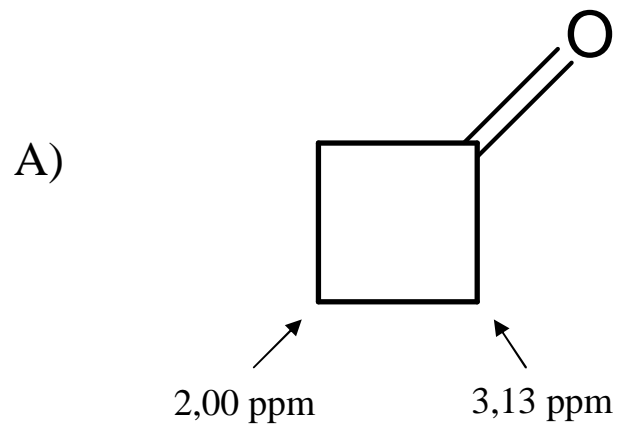


Řešení:



4. ^1H NMR spektrum cyklobutanonu vykazuje kvintet u $\delta = 2.00$ ppm a triplet u $\delta = 3,13$ ppm. A) Přiřaďte signály vodíkům v molekule.
B) Jaké změny budete očekávat v NMR spektru po přidání roztoku NaOD v D_2O ?

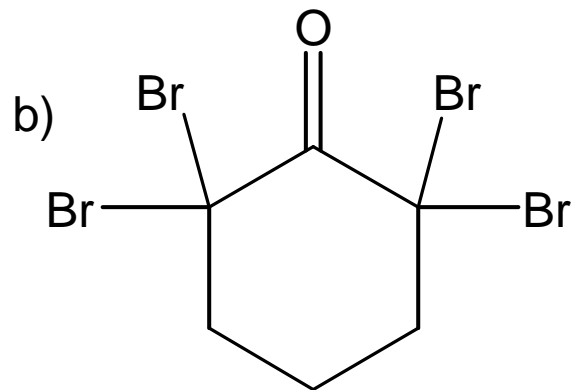
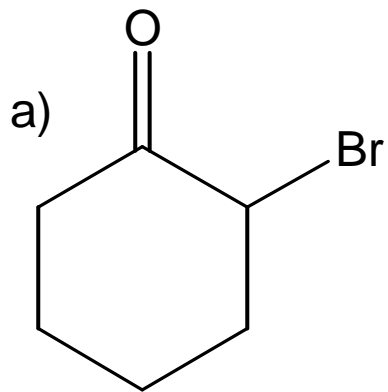
Řešení:



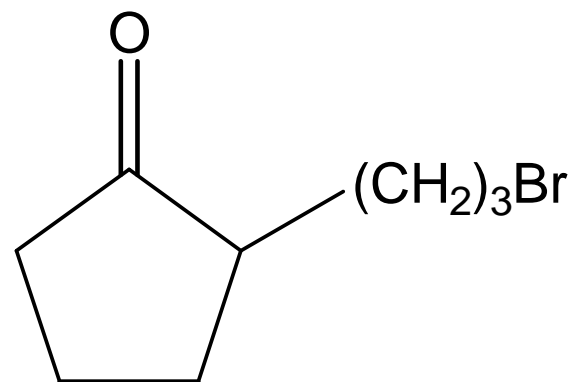
B) Po přidání NaOD v D₂O zmizí signál u 3,13 ppm.

5. Napište produkty a) kyselie a b) bazicky katalyzované bromace cyklohexanonu.

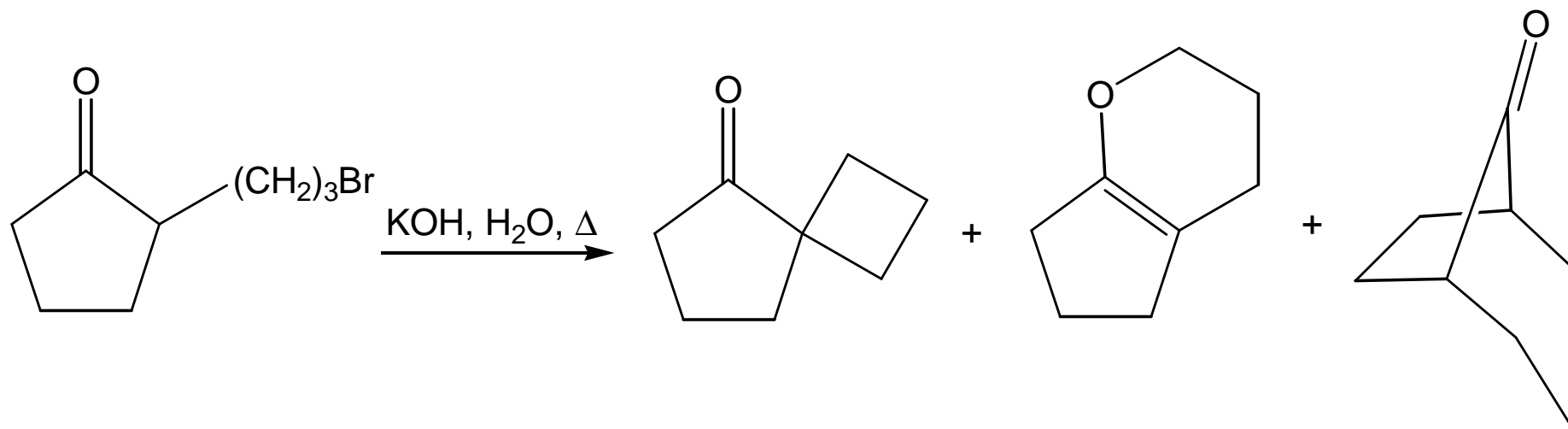
Řešení:



6. Reakce uvedené sloučeniny s bazí dává tři izomerní produkty molekulového vzorce $C_8H_{12}O$. Jaké jsou to produkty ?



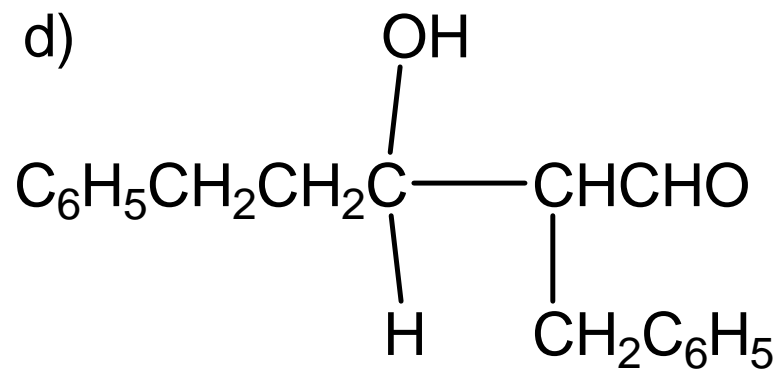
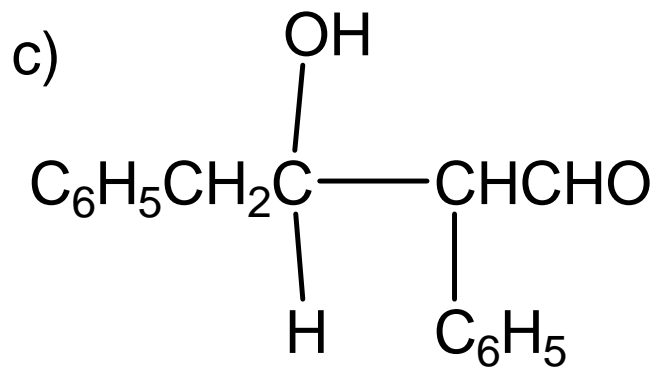
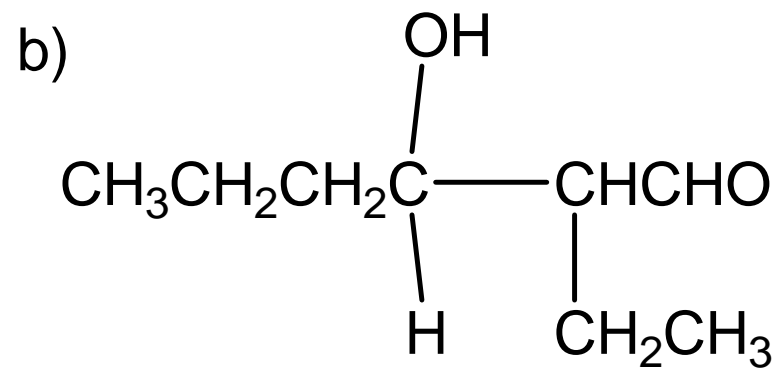
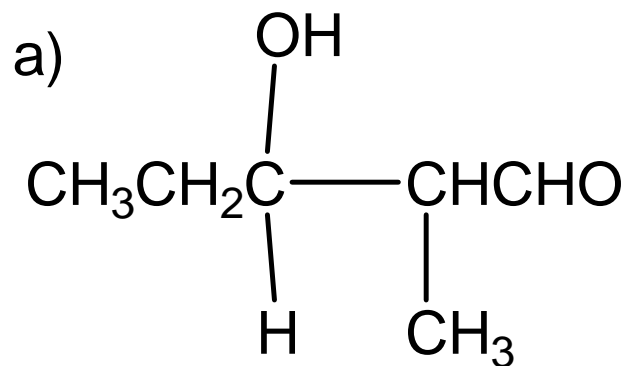
Řešení:



7. Napište strukturu hydroxyaldehydového produktu aldolové kondenzace při 5 °C následujících látek

- a) propanal
- b) butanal
- c) 2-fenylacetaldehyd
- d) 3-fenylpropanal

Řešení:

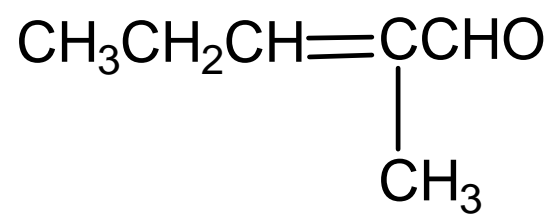


8. Napište strukturu α,β -nenasyceného aldehydu vzniklého aldolovou kondenzací následujících látek

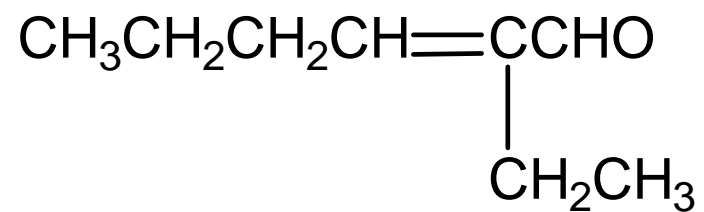
- a) propanal
- b) butanal
- c) 2-fenylacetaldehyd
- d) 3-fenylpropanal

Řešení:

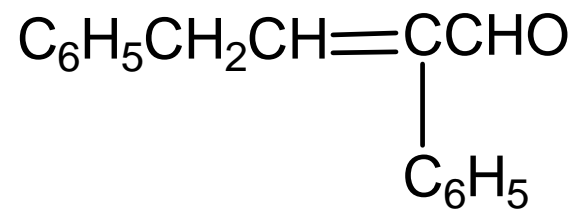
a)



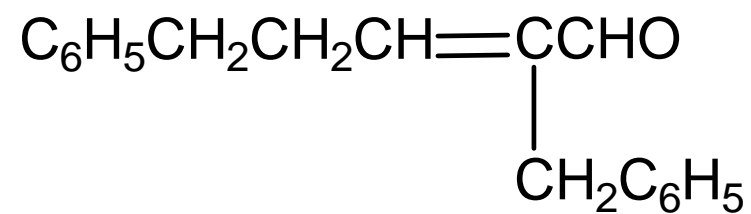
b)



c)

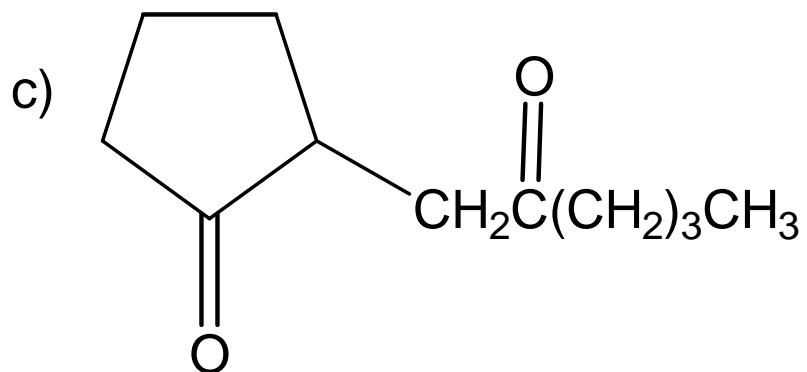
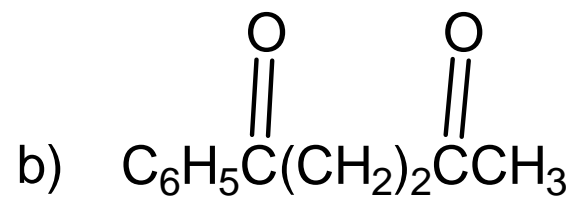


d)



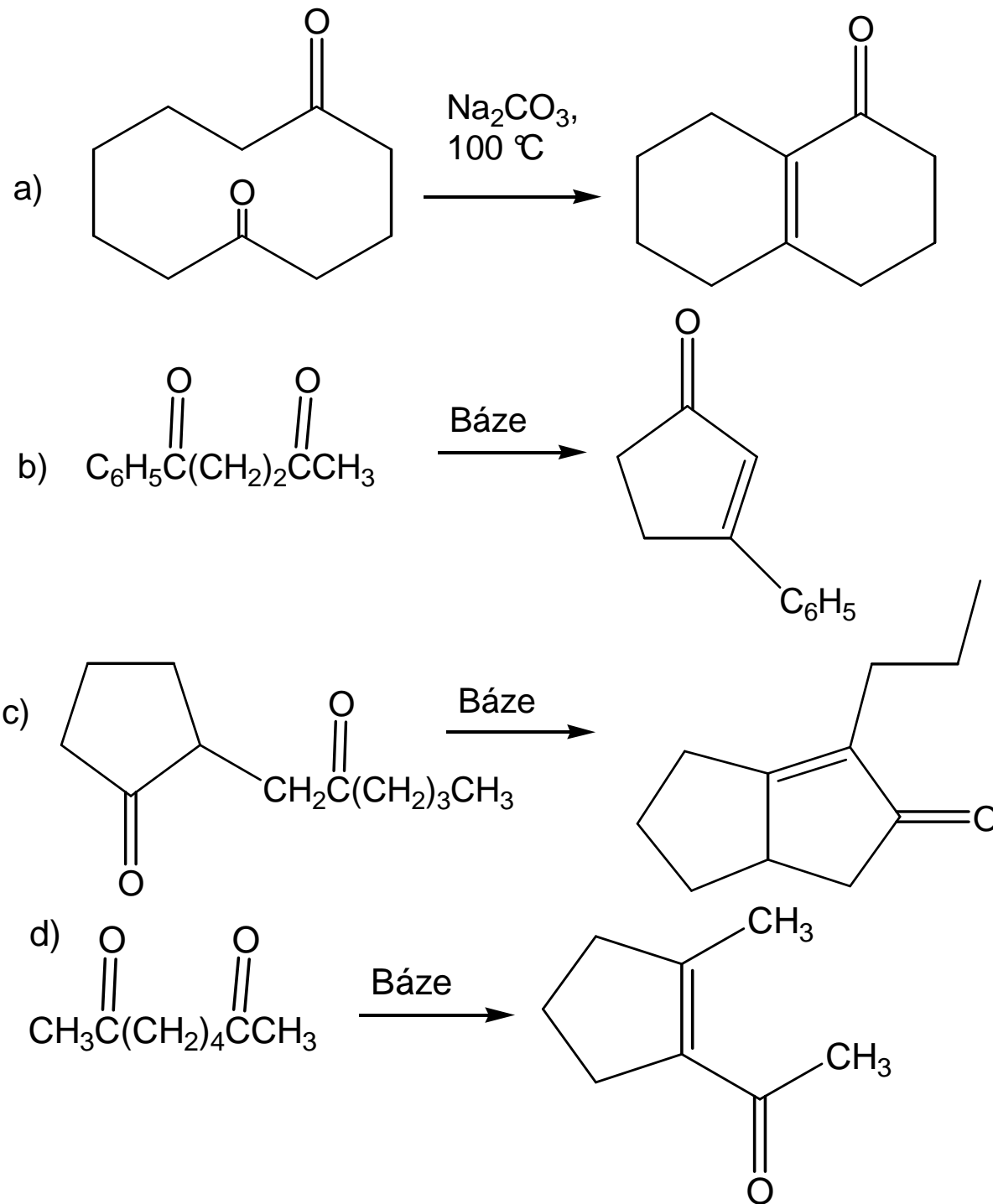
9. Předpovězte produkty intramolekulární aldolové kondenzace následujících sloučenin:

a) Cyklodekan-1,5-dion



d) 2,7-Oktandion

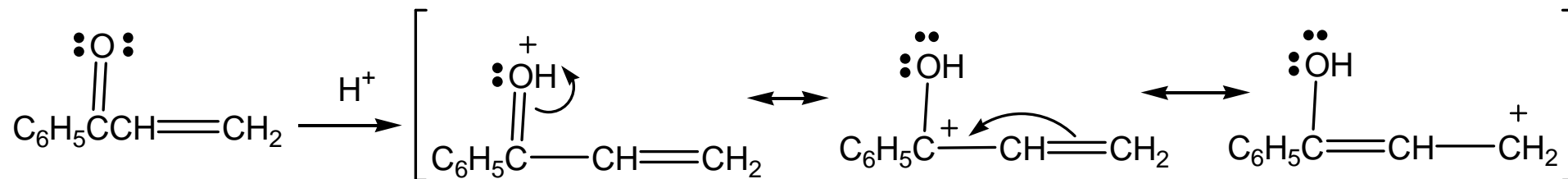
Řešení:



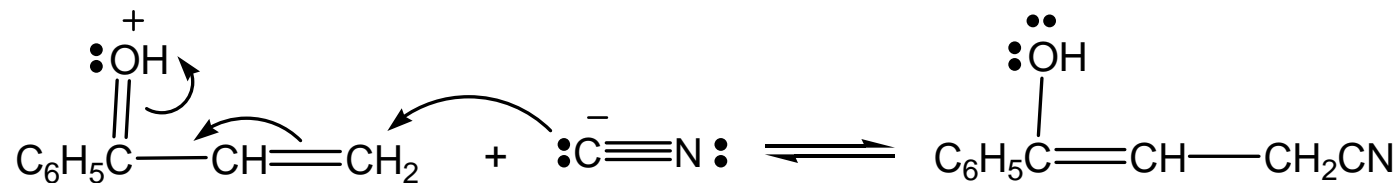
10. Napište mechanismus kysele katalyzované 1,4 adice kyanidového iontu na 1-fenylpropenon

Řešení:

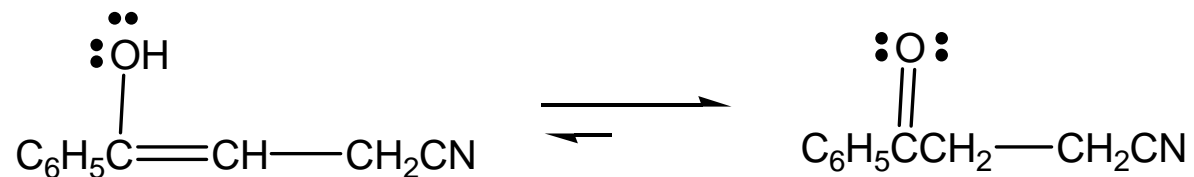
1. Protonace



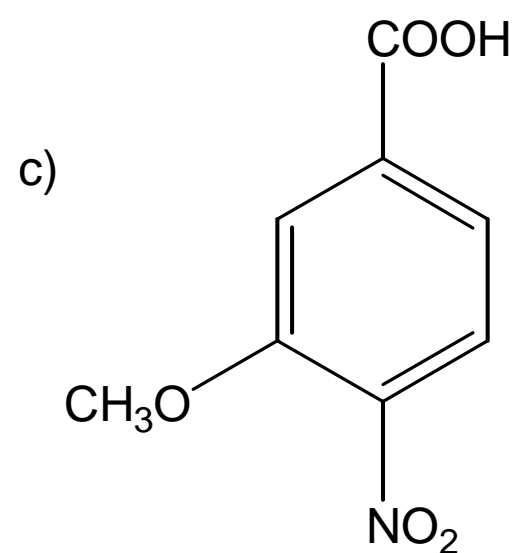
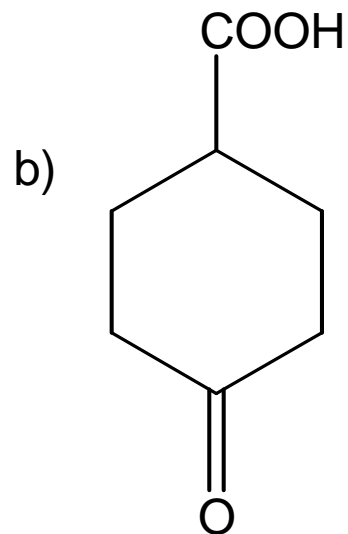
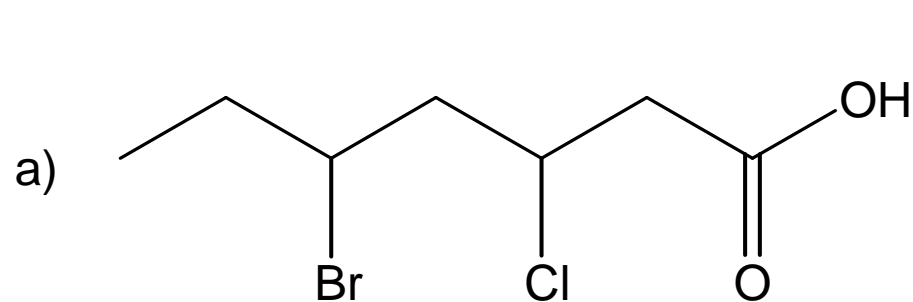
2. 1,4-atak kyanidového nukleofilu



3. Keto-enol tautomerace



1. Pojmenujte následující sloučeniny nebo naopak nakreslete odpovídající struktury.



d) 2,2-Dibromhexandiová kyselina e) 4-Hydroxypentanová kyselina

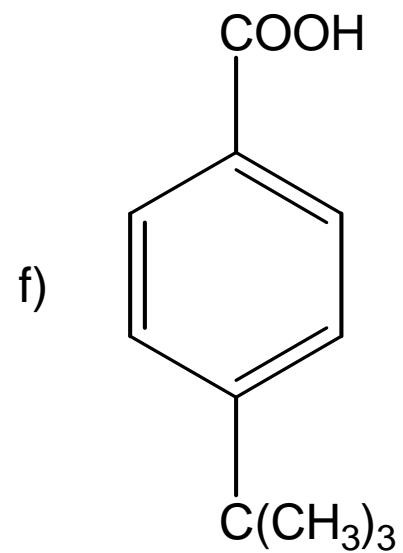
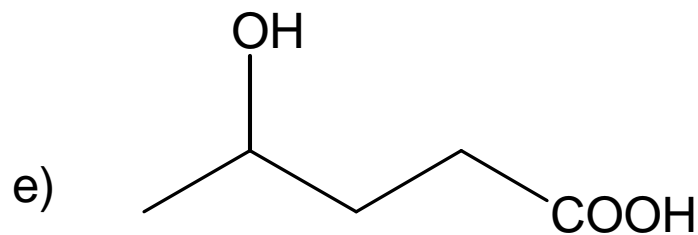
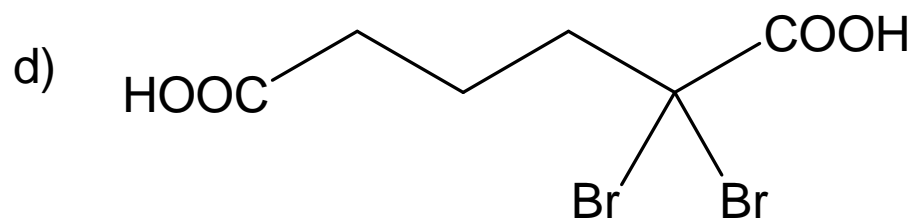
f) 4-(1,1-dimethylethyl)benzoová kyselina

Řešení:

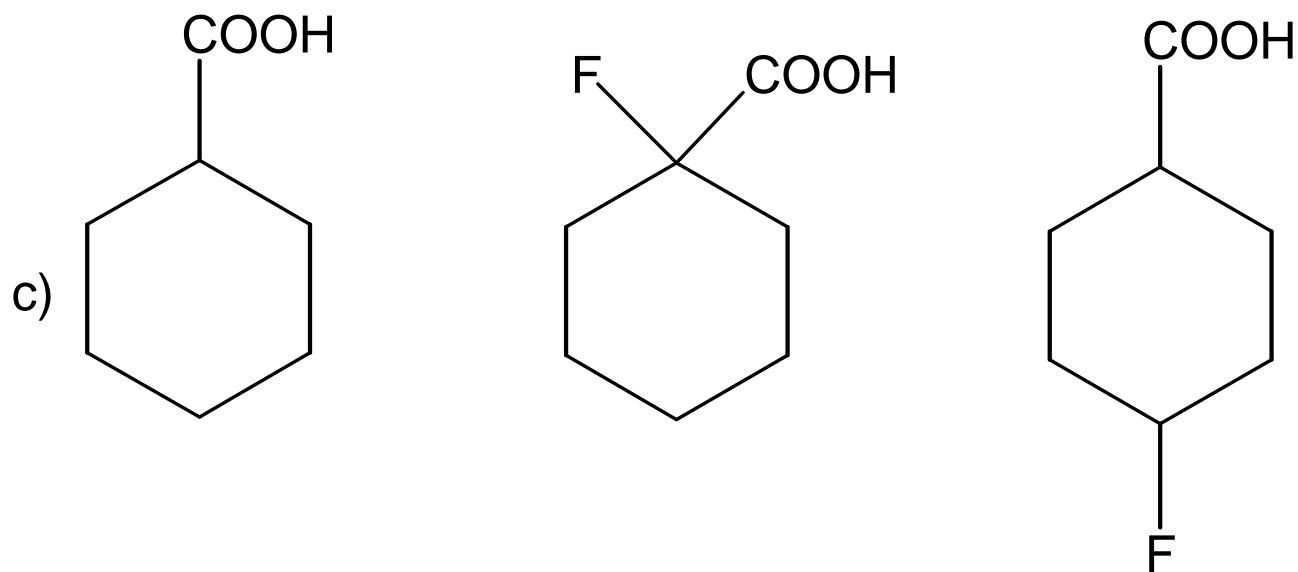
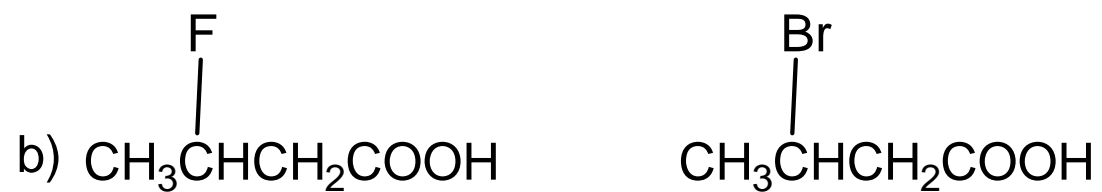
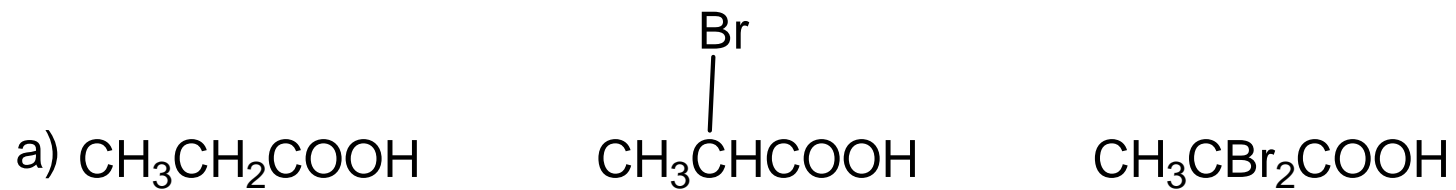
a) 5-Brom-3-chlorheptanová kyselina

b) 4-Oxocyklohexankarboxylová kyselina

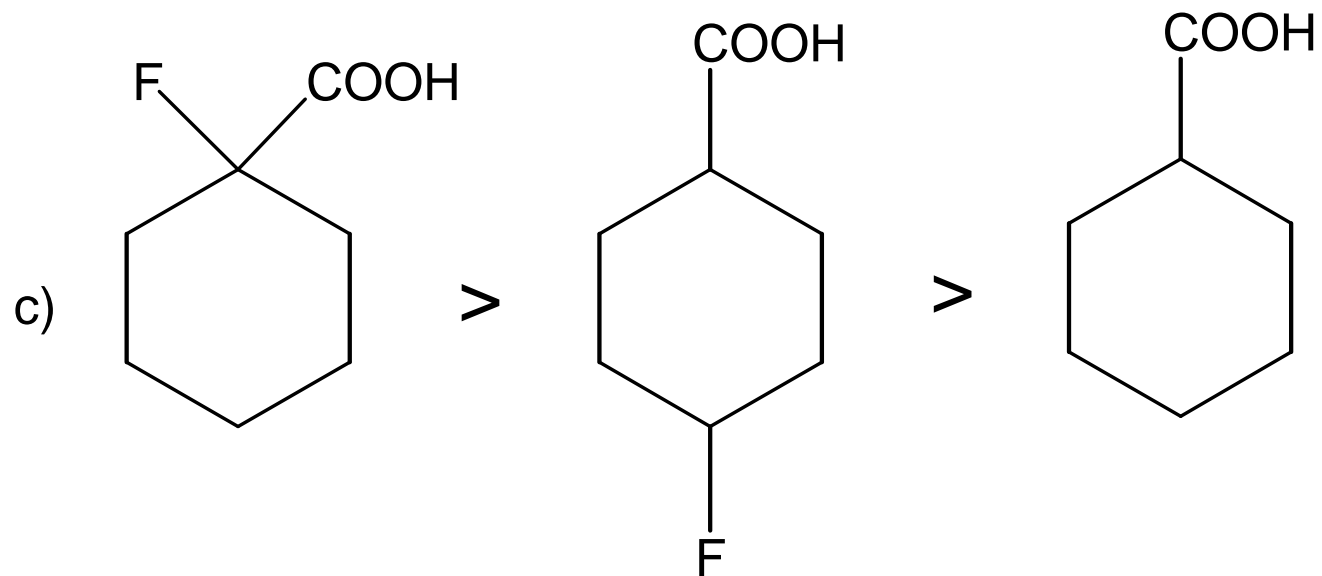
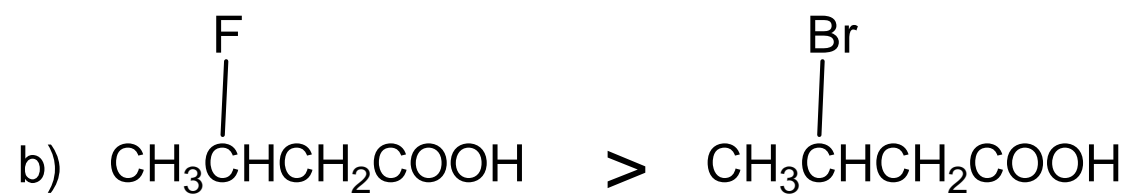
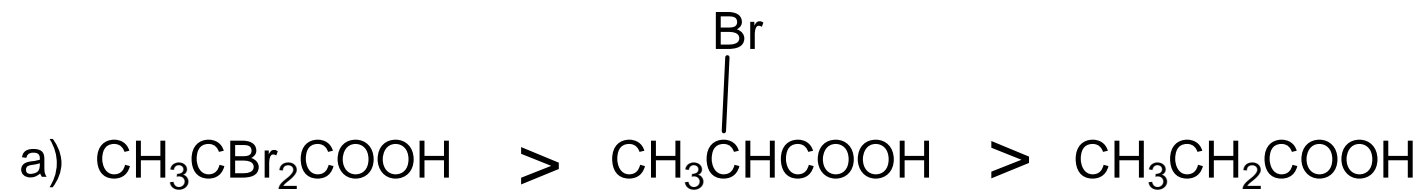
c) 3-Methoxy-4-nitrobenzoová kyselina



2. Seřad'te následující kyseliny v pořadí snižující se kyselosti:



Řešení:



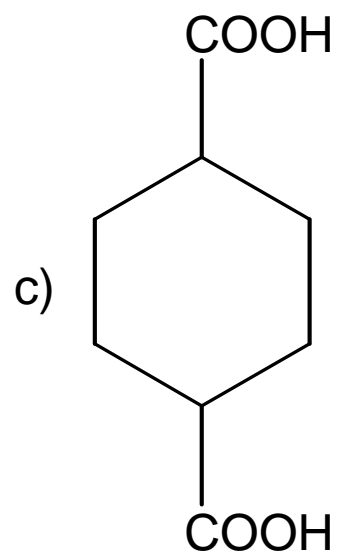
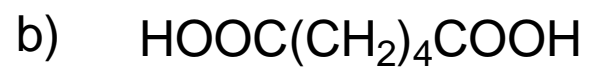
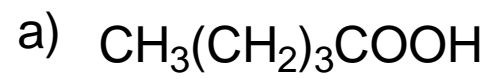
3. Uveďte produkty oxidace následujících látek kyselinou dusičnou:

a) pentanal

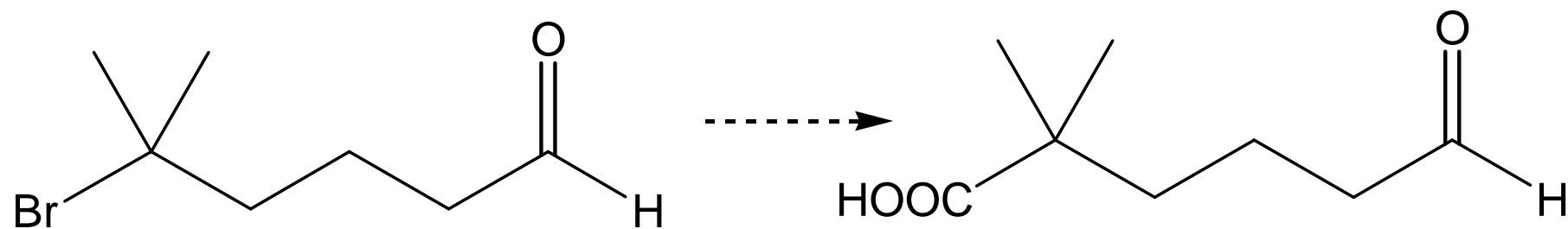
b) 1,6-hexandiol

c) 4-(hydroxymethyl)cyklohexankarbaldehyd

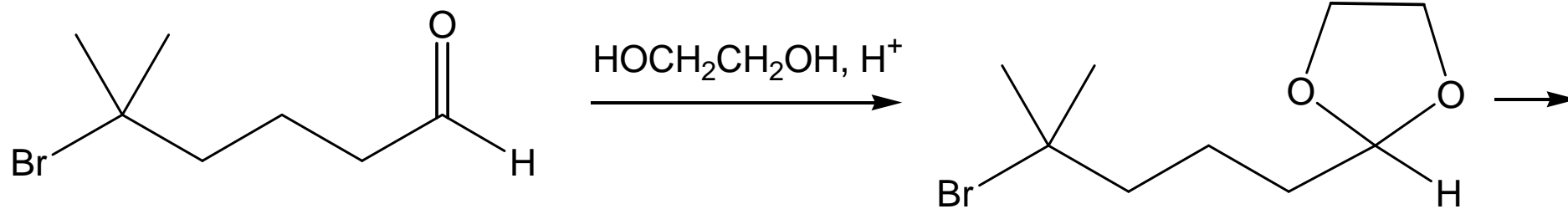
Řešení:



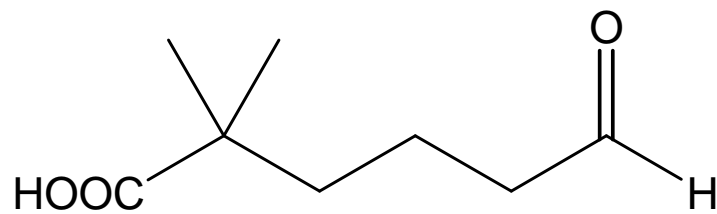
4. Navrhněte, jak provést následující přeměnu:



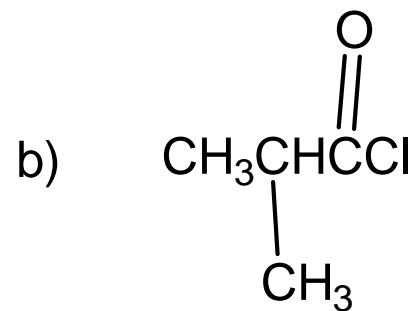
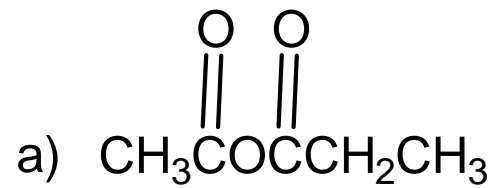
Řešení:



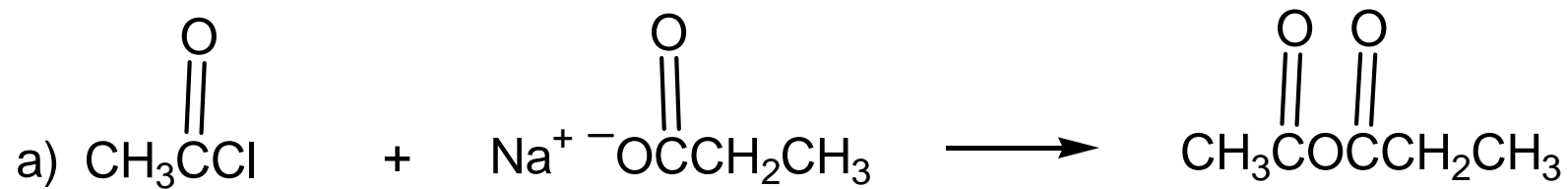
1. Mg, THF
2. CO_2
3. H^+ , H_2O



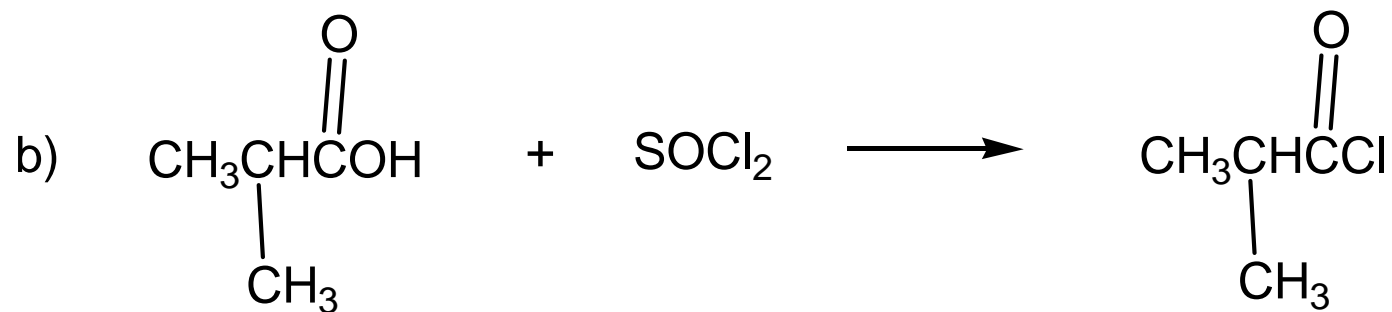
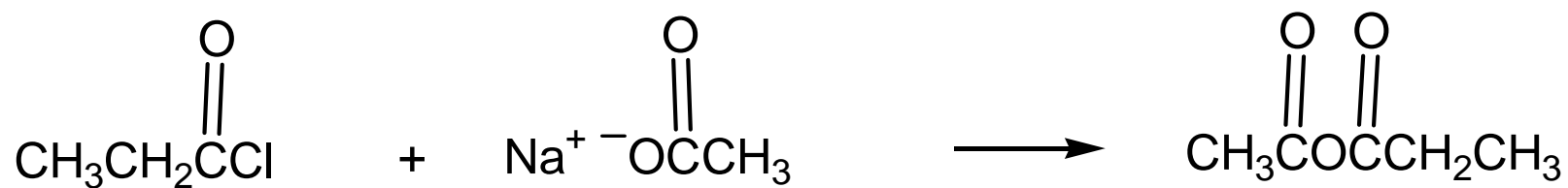
5. Navrhněte syntézu následujících sloučenin z karboxylových kyselin nebo jejich derivátů.



Řešení:



nebo



6. Uveďte produkty kysele katalyzovaných reakcí následujících dvojic sloučenin:

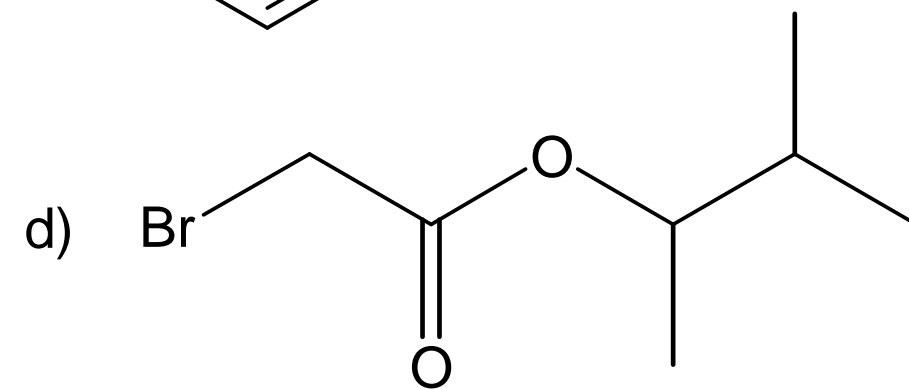
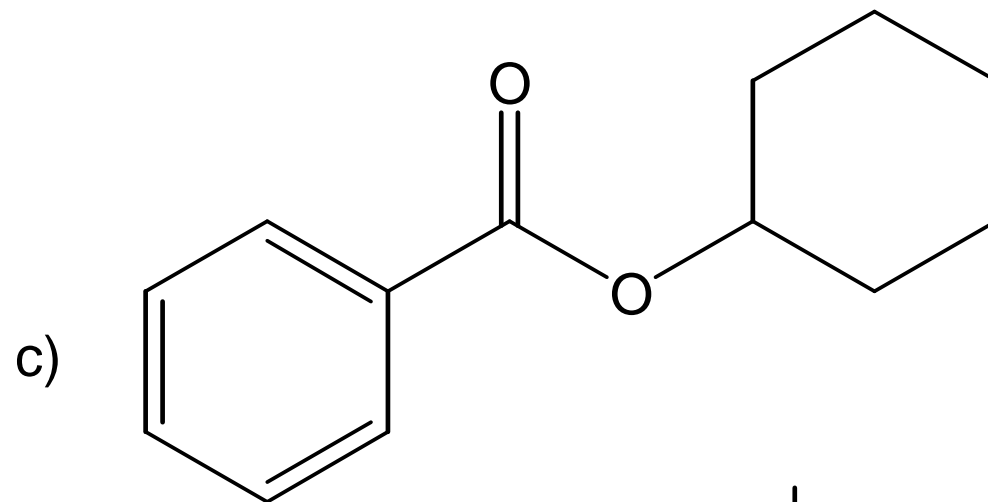
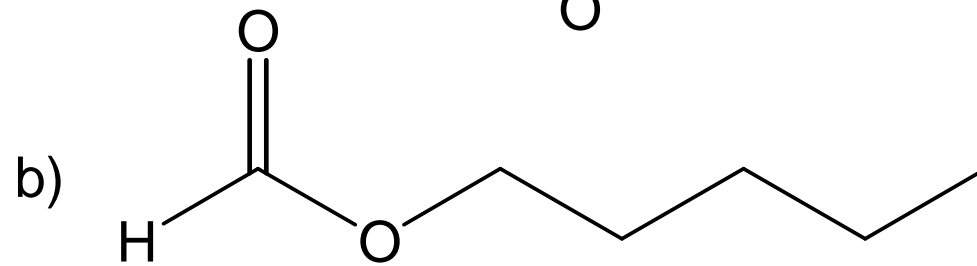
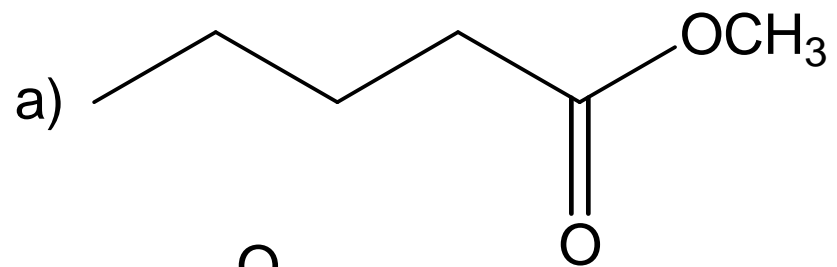
a) methanol + pentanová kyselina

b) kyselina mravenčí + 1-pentanol

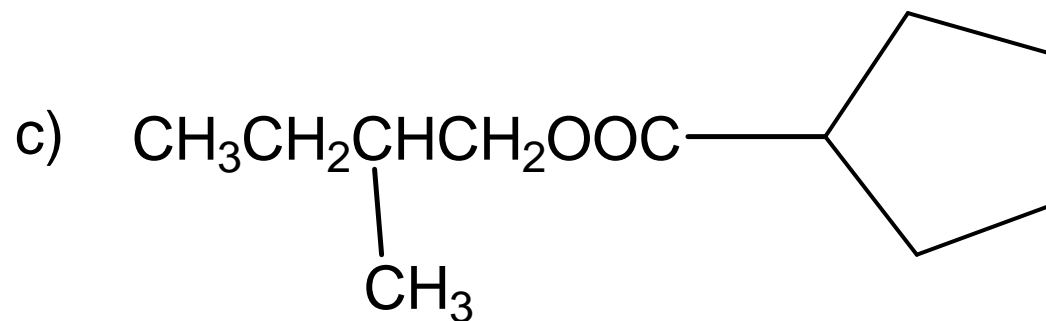
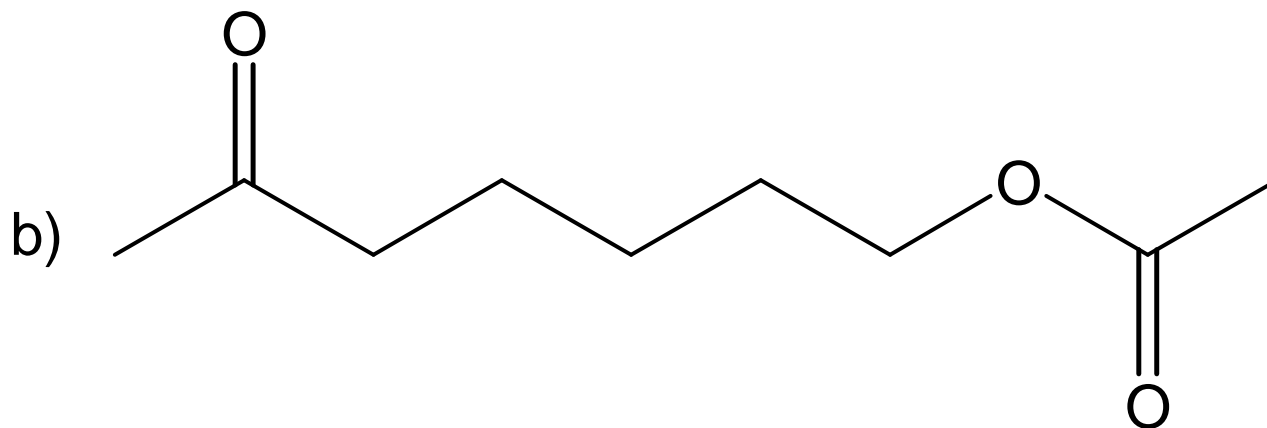
c) cyklohexanol + kyselina benzoová

d) 2-bromooctová kyselina + 3-methyl-2-butanol.

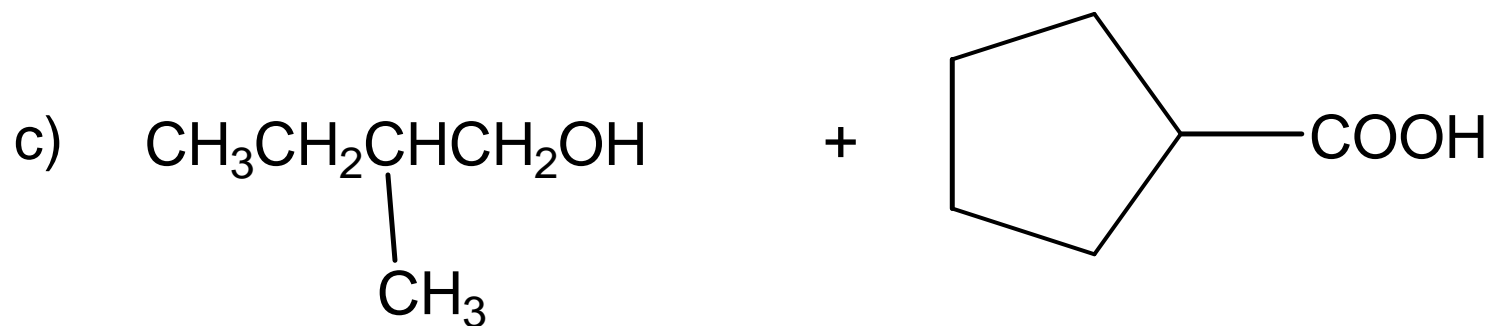
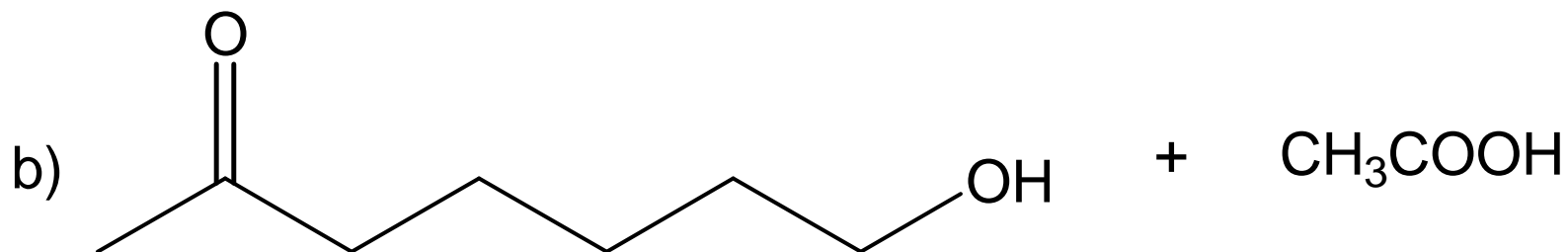
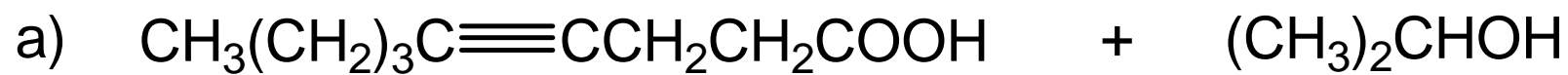
Řešení:



7. Uveďte produkty kyselí katalyzované hydrolyzy následujících esterů:

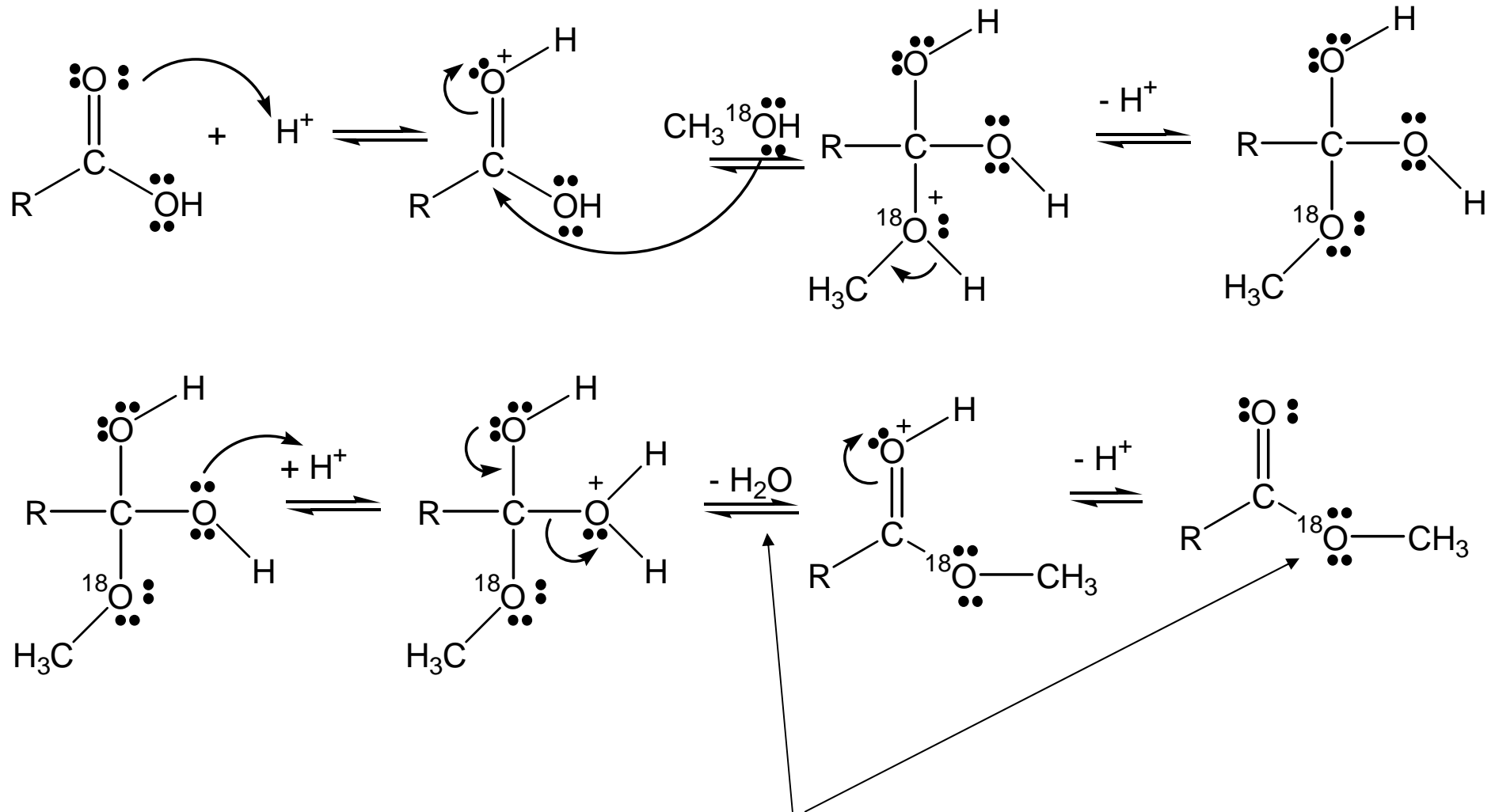


Řešení:



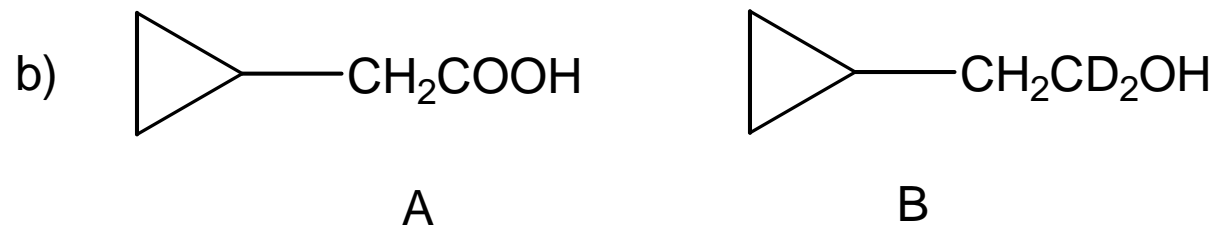
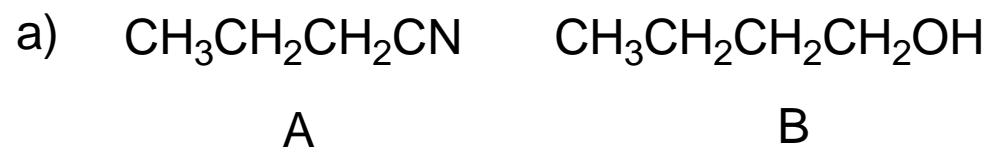
8. Nakreslete mechanismus esterifikace obecné karboxylové kyseliny methanolem, ve kterém je kyslíkový atom značen izotopem ^{18}O . Objeví se značený kyslík v esteru nebo ve vodě ?

Řešení:

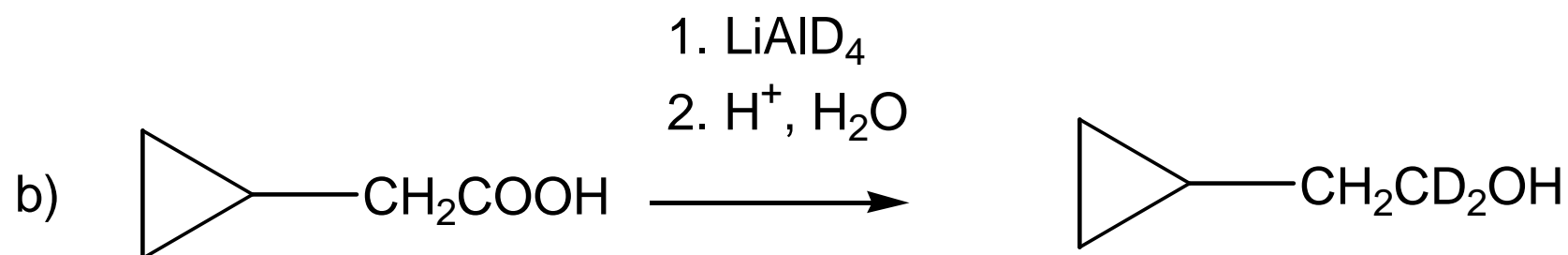
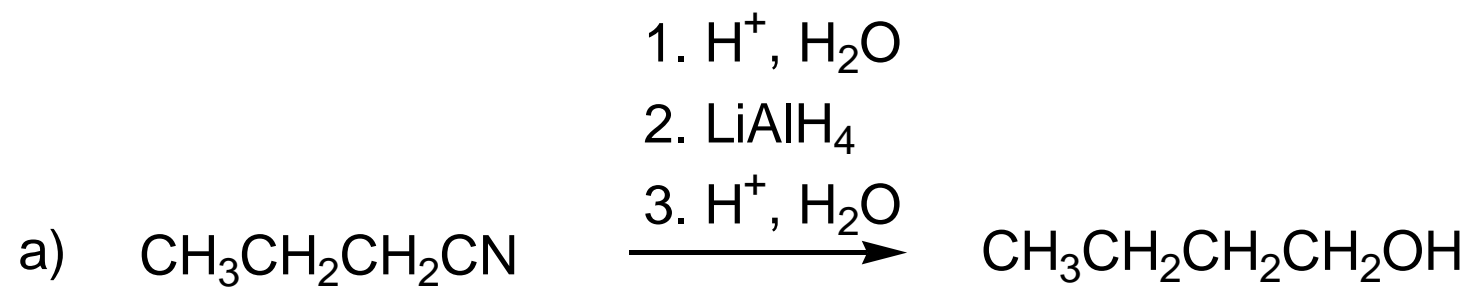


Značený kyslík se tedy objeví v esteru nikoli ve vodě.

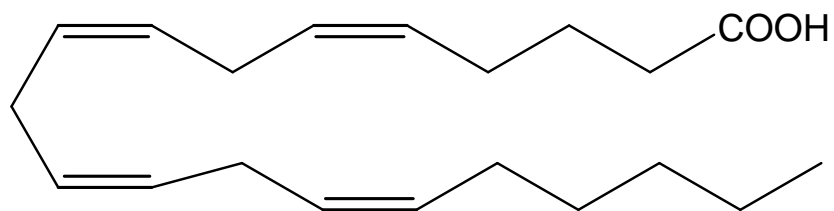
9. Navrhněte, jak přeměnit sloučeninu A na sloučeninu B.



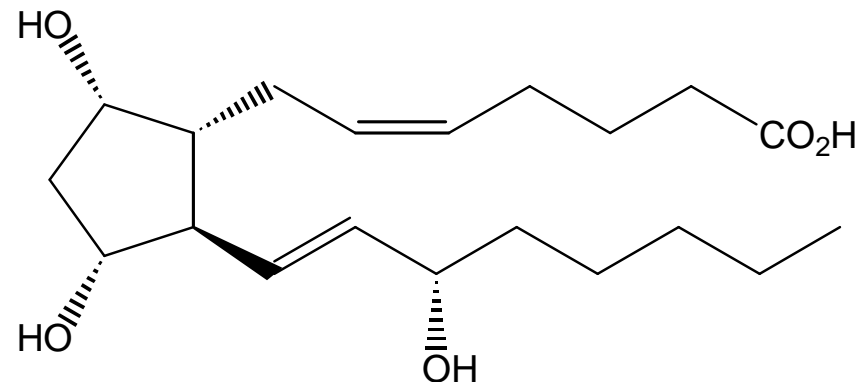
Řešení:



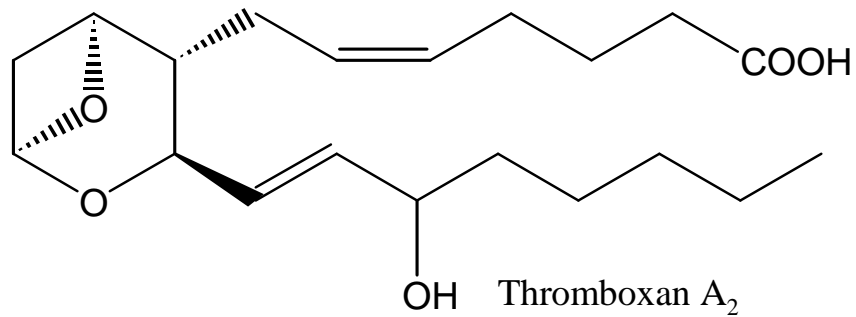
10. Najděte uhlíkový skelet kyseliny arachidonové v následujících sloučeninách:



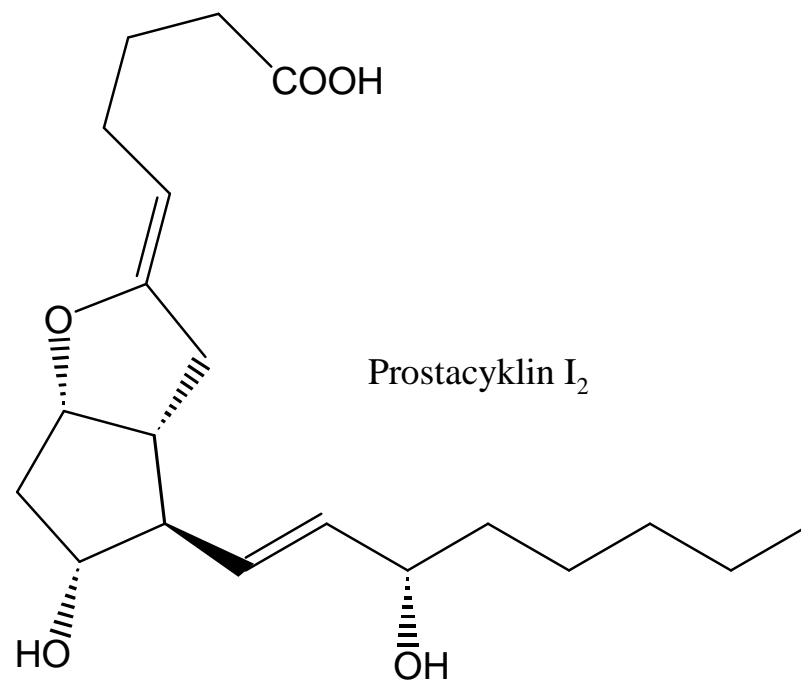
Kyselina arachidonová



Prostaglandin F_{2α}

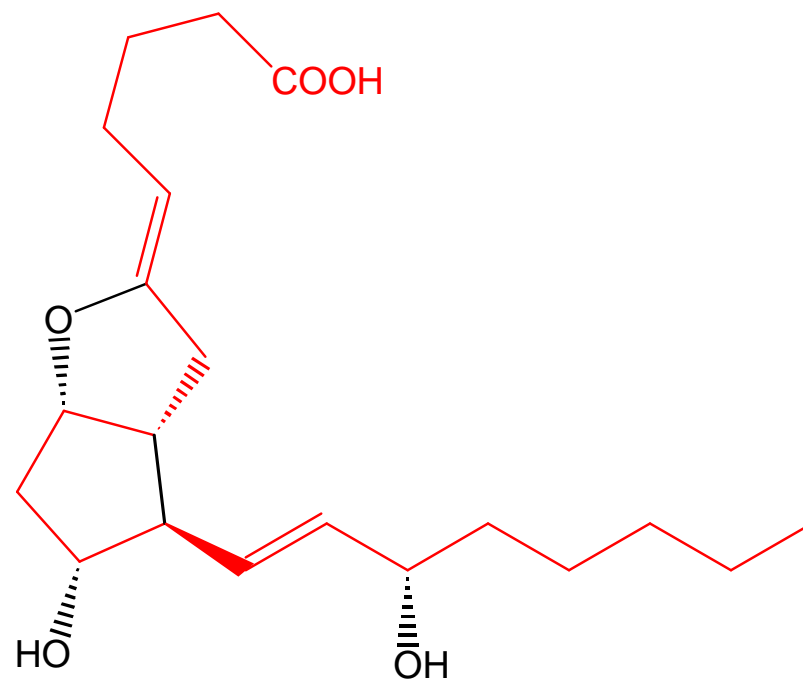
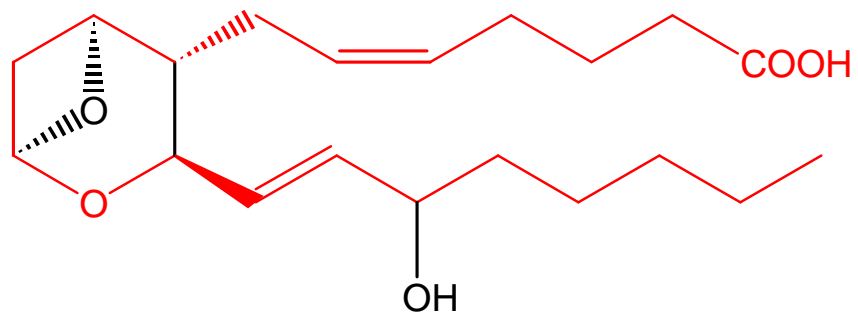
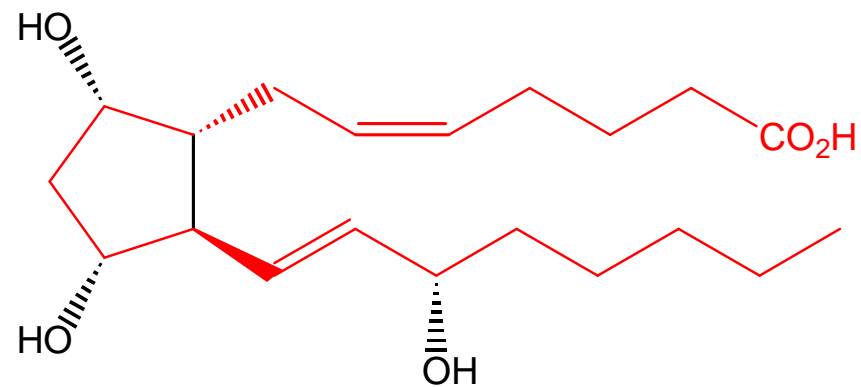
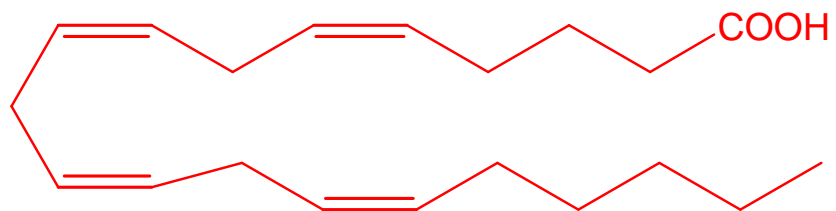


OH Thromboxan A₂

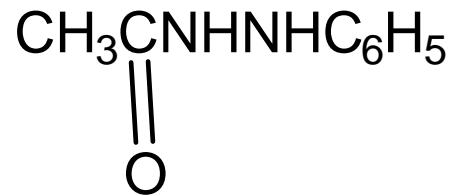


Prostacyclin I₂

Řešení:

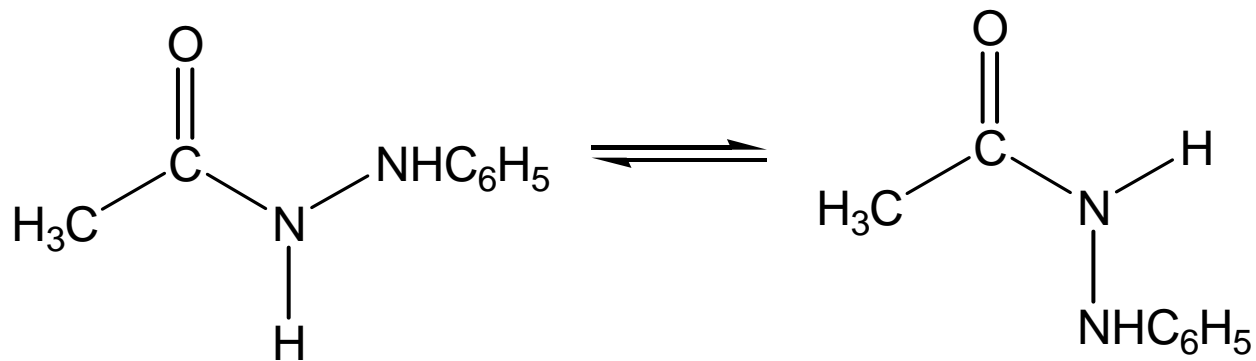


1. Methylová skupina v ^1H NMR spektru 1-acetyl-2-fenylhydrazidu má signály u $\delta = 2,02$ a $2,10$ ppm při laboratorní teplotě. Při ohřátí na $100\text{ }^\circ\text{C}$ ale ta samá sloučenina vykazuje v uvedené oblasti jen jeden signál. Vysvětlete.



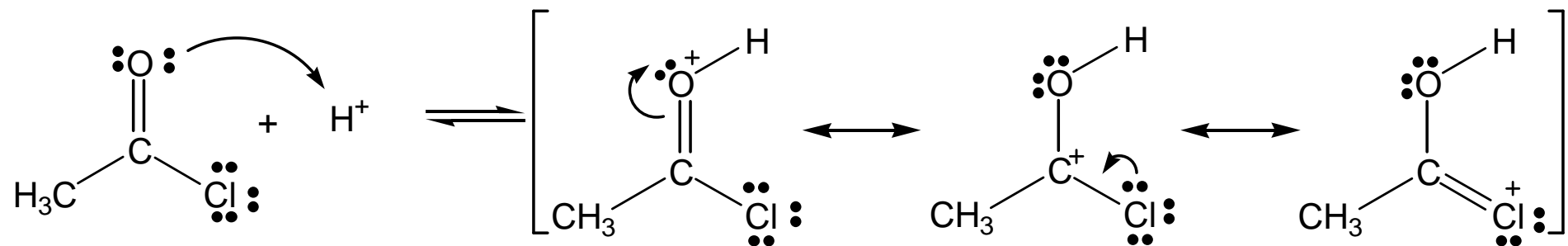
Řešení:

Při laboratorní teplotě je rotace kolem C-N vazby natolik zpomalena, že pozorujeme dva rozdílné signály dvou uvedených izomerů v rovnováze. Při 100 °C je již rotace rychlá, takže pozorujeme jen jeden zprůměrovaný signál.

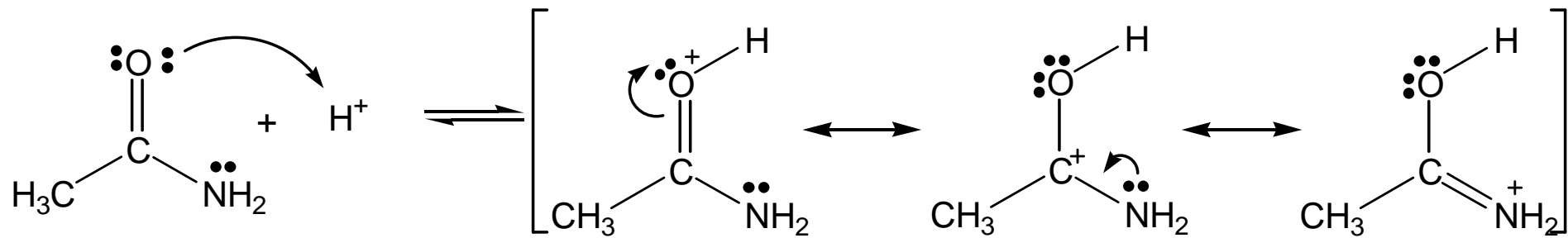


2. Acetylchlorid je mnohem slabší báze než acetamid. Vysvětlete s použitím rezonančních struktur.

Řešení:



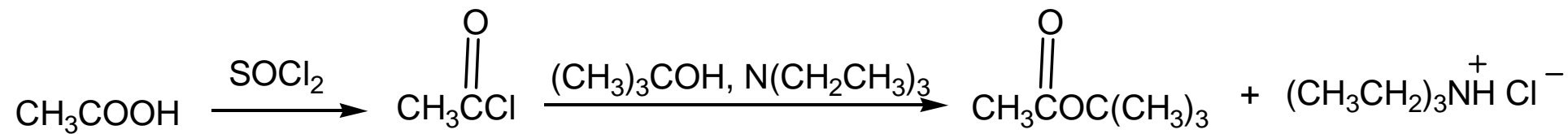
Nepřispívá příliš



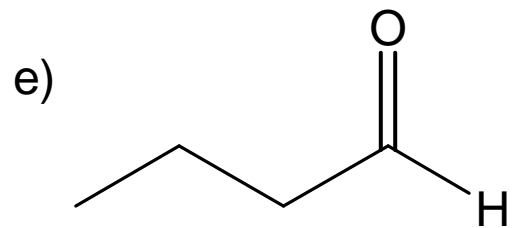
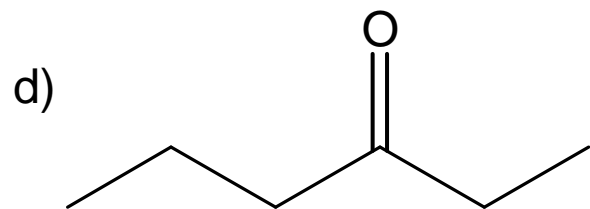
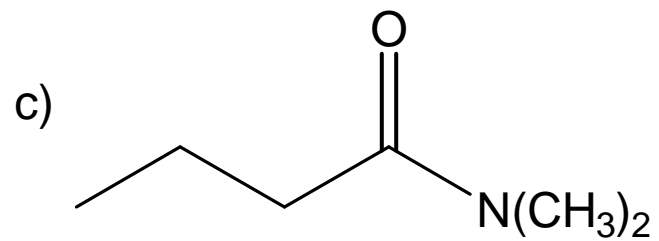
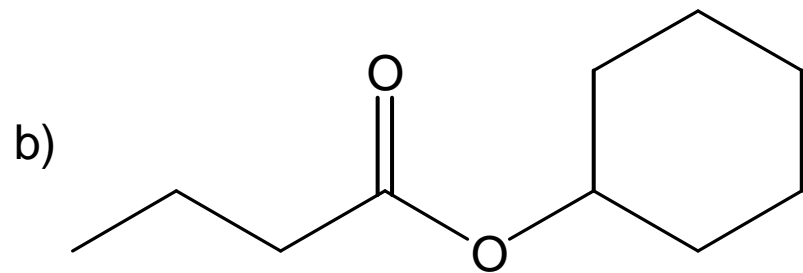
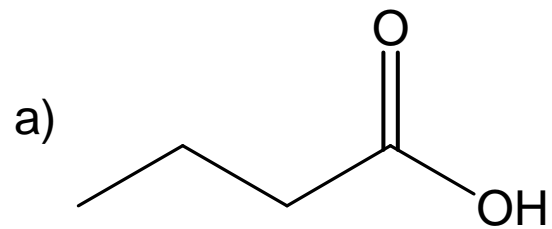
Silně přispívající

3. Terciární alkoholy jako 2-methyl-2-propanol dehydratují v kyselém prostředí. Navrhněte syntézu 1,1-dimethylethylacetátu (*terc*-butylacetátu), vyhněte se podmínkám, při kterých by mohl alkohol dehydratovat.

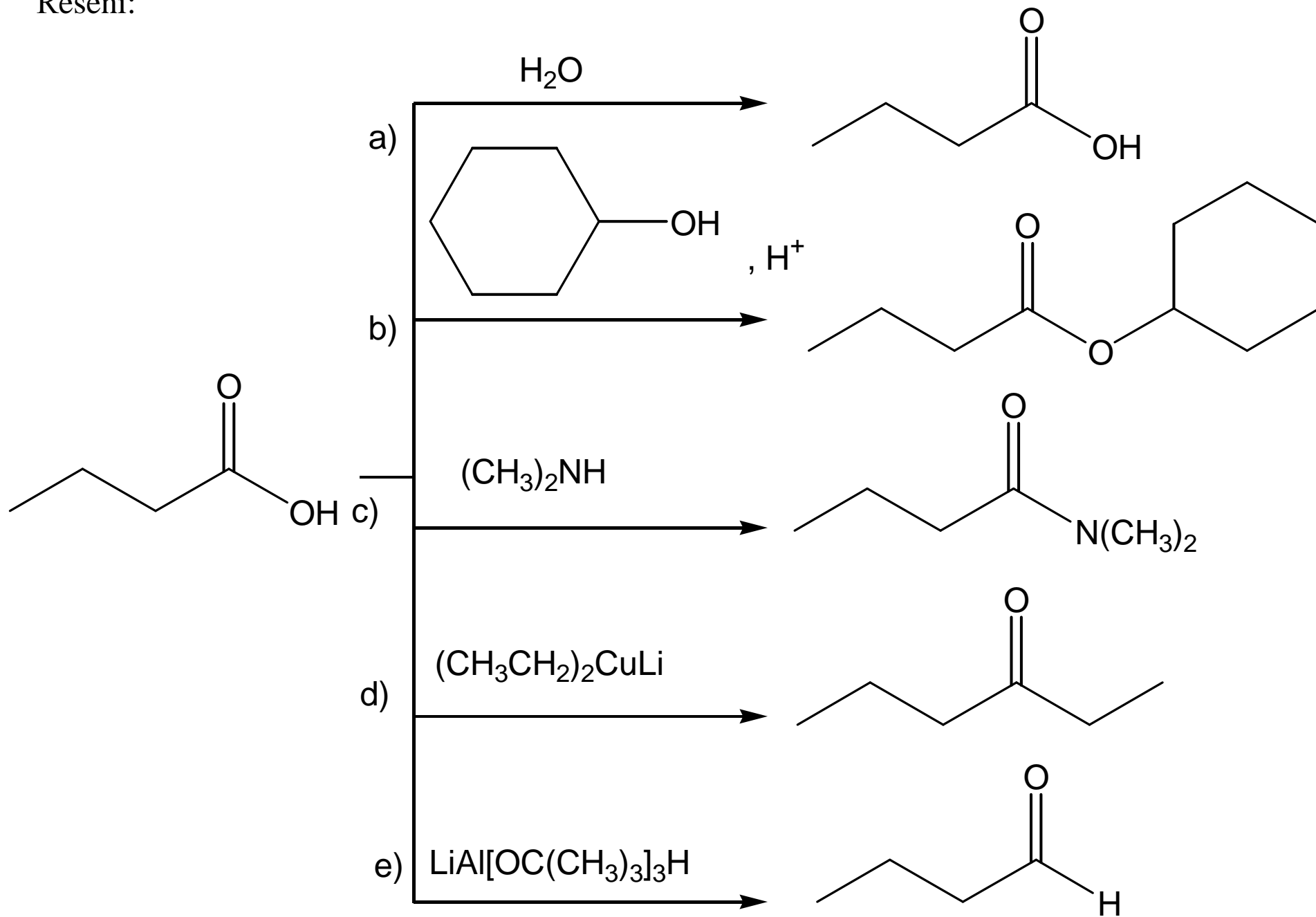
Řešení:



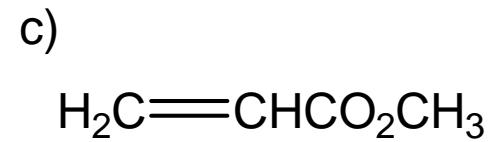
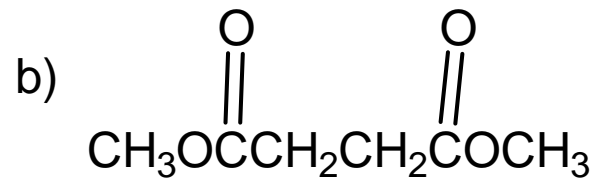
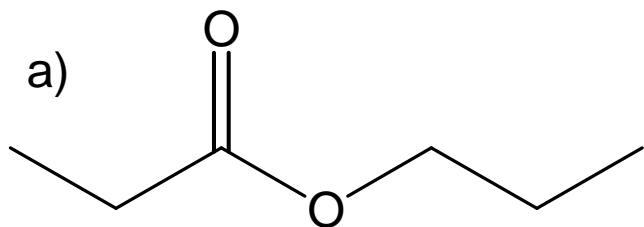
4. Z butanoylchloridu připravte následující látky:



Řešení:



5. Pojmenujte následující estery:

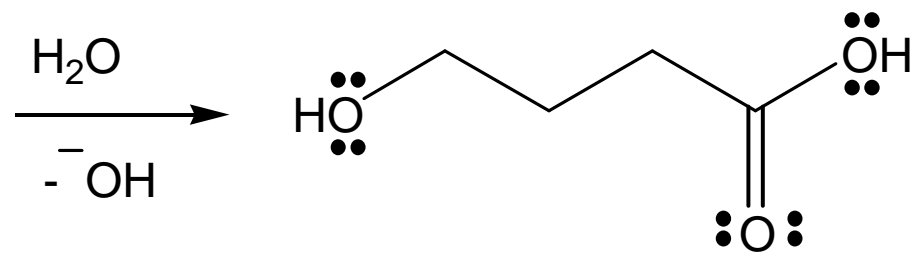
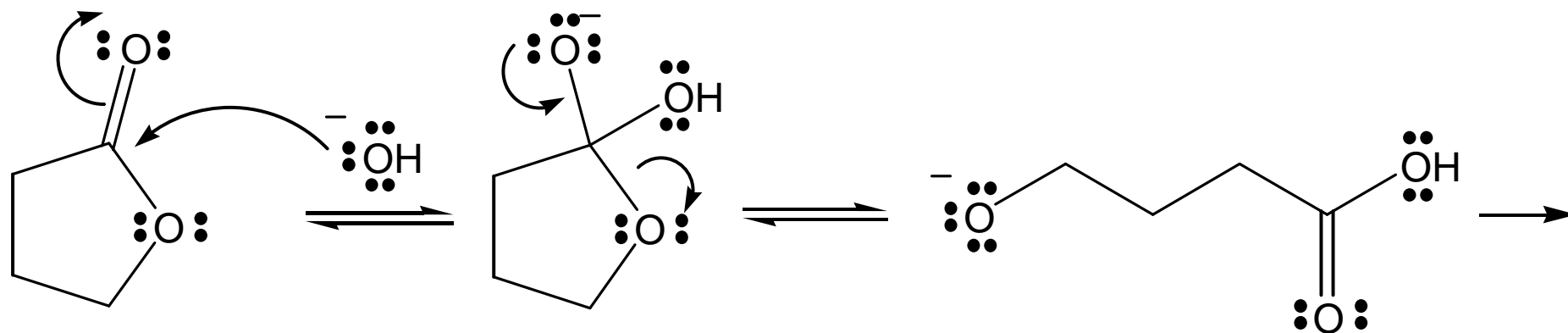


Řešení:

- a) Propylpropanoát
- b) Dimethylbutandioát
- c) Methyl(2-propenoát)

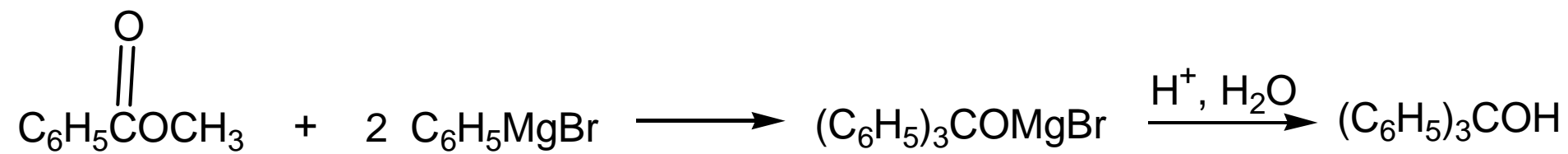
6. Napište mechanismus bazicky katalyzované hydrolýzy γ -butyrolaktonu.

Řešení:

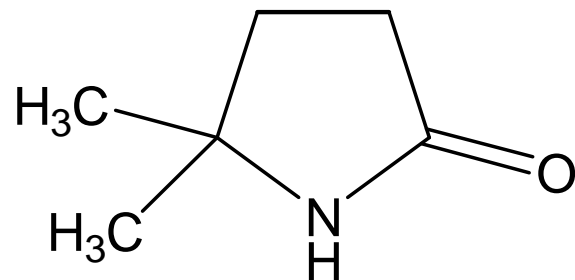


7. Navrhněte syntézu trifenylmethanolu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}]$ z methylbenzoátu a brombenzenu.

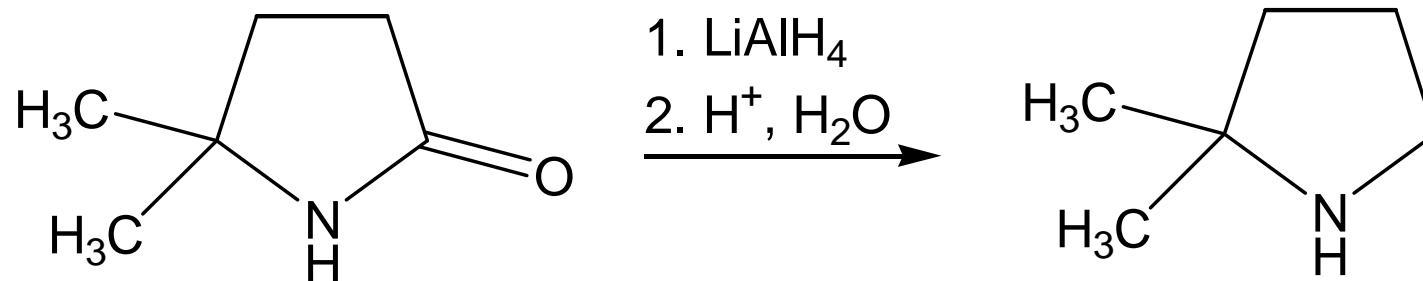
Řešení:



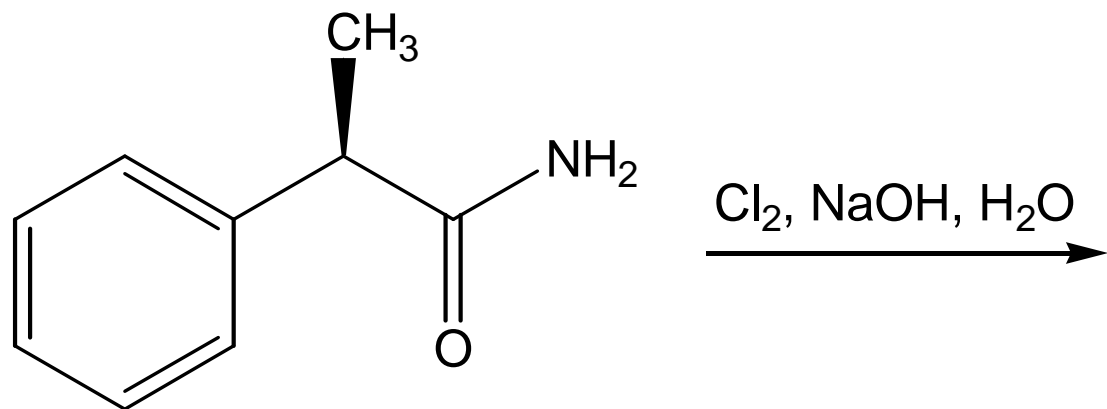
8. Jaký produkt byste očekávali z reduce uvedené sloučeniny pomocí LiAlH_4 ?



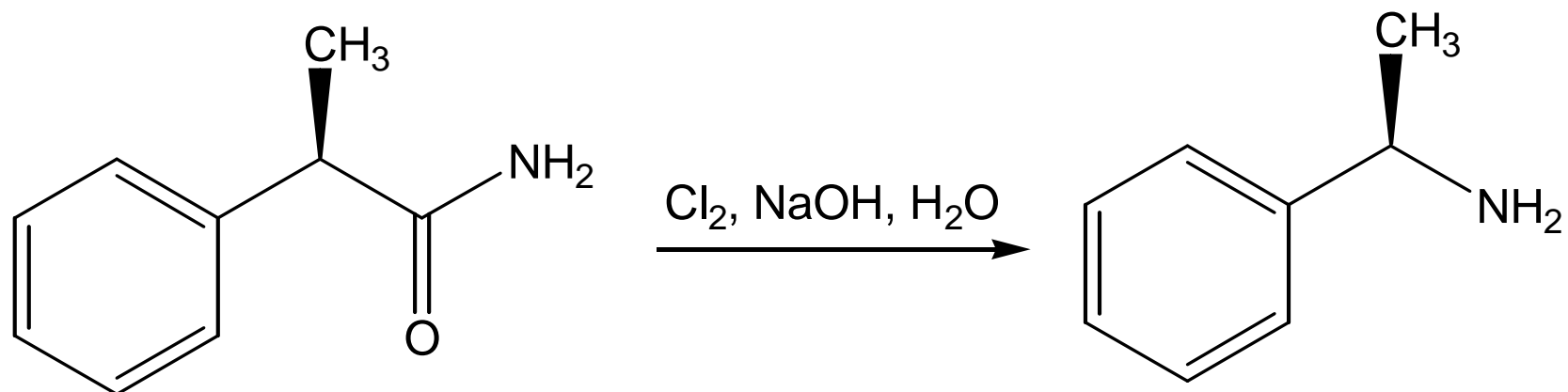
Řešení:



9. Napište produkt následujícího Hofmannova přesmyku:



Řešení:

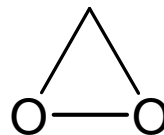
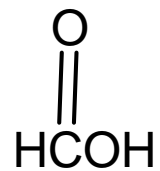
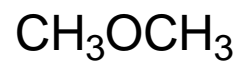


10. Tři neznámé sloučeniny, obsahující pouze uhlík, vodík a kyslík dávají v hmotnostních spektrech molekulární radikalkationty s následujícími m/z . Nakreslete co nejvíce možných chemicky správných struktur.

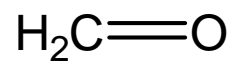
- a) 46
- b) 30
- c) 56

Řešení:

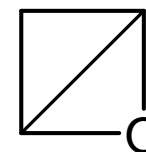
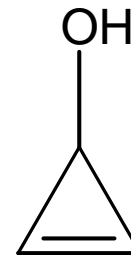
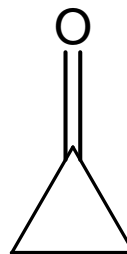
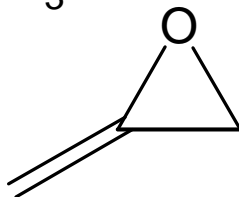
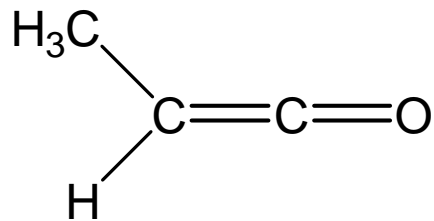
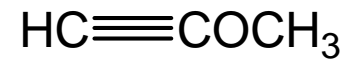
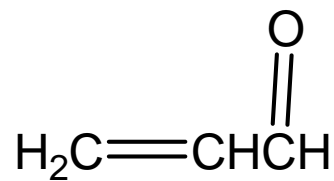
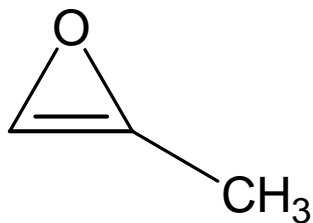
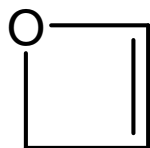
a) C_2H_6O , CH_2O_2 :



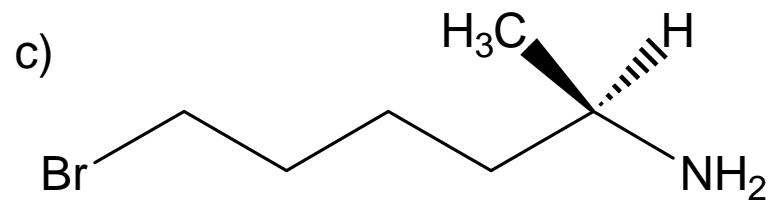
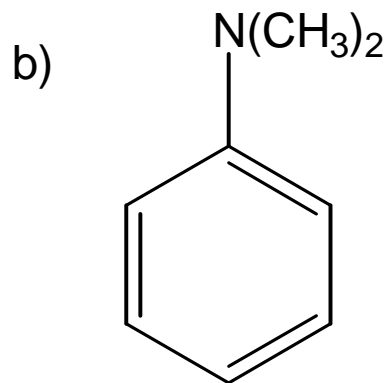
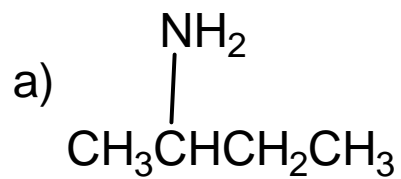
b) CH_2O :



c) C_3H_4O :



1. Pojmenujte každý z aminů dvakrát, jednou jako alkanamin a podruhé jako alkylamin:



Řešení:

- a) 2-butanamin, 1-methylpropylamin (případně ještě *sek*-butylamin)
- b) N,N-dimethylbenzenamin, N,N-dimethylanilin
- c) (*R*)-6-Brom-2-hexanamin, (*R*)-5-brom-1-methylpentylamin

2. Budou vodíky na uhlíku α k aminoskupině v obecném aminu RCH_2NH_2 více nebo méně odstíněny v ^1H NMR spektru než analogické vodíky v obecném alkoholu RCH_2OH ?

Řešení:

Vodíky v aminu budou odstíněny méně, protože dusík má menší elektronegativitu než kyslík.

3. Aminy mohou být alkylovány chlormethylbenzenem (benzylchloridem). Na rozdíl od alkanaminů, které reagují již při laboratorní teplotě, vyžaduje reakce chlormethylbenzenu s benzenaminem (anilinem) zahřívání na 90-95 °C. Vysvětlete.

Řešení: elektronový pár na dusíku v benzenaminu (anilinu) je zapojen do rezonance s aromatickým kruhem, což činí dusík méně bazickým a také méně nukleofilním než u alkanaminů. Sloučenina s méně nukleofilním dusíkem – anilin - tedy při alkylaci vyžaduje vyšší teplotu reakce.

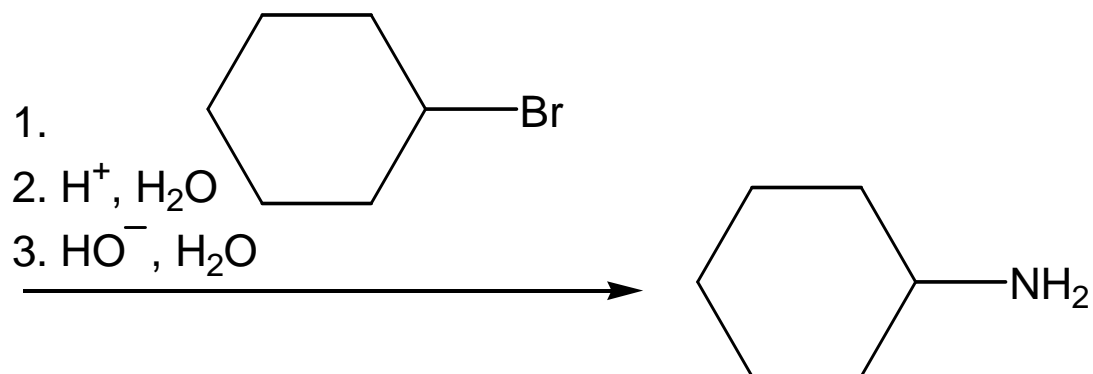
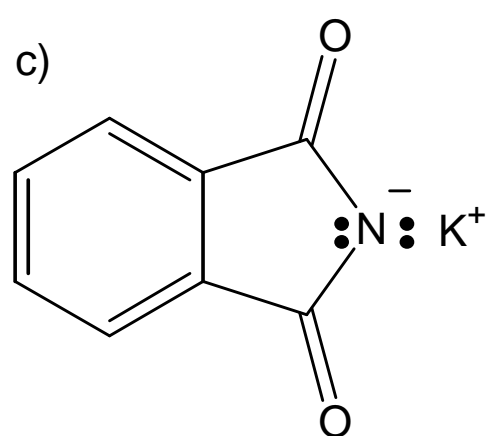
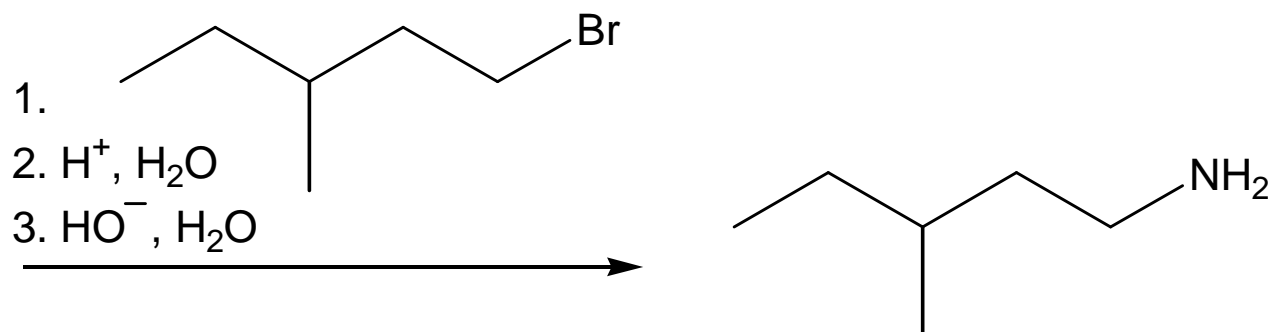
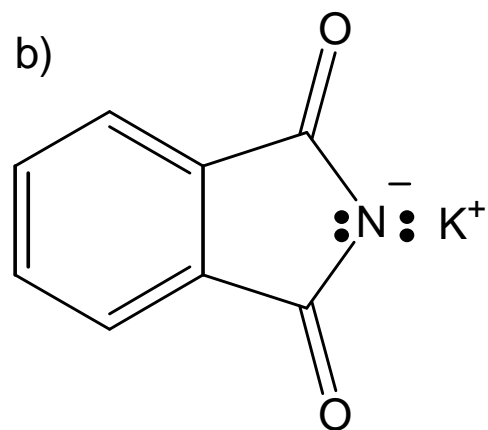
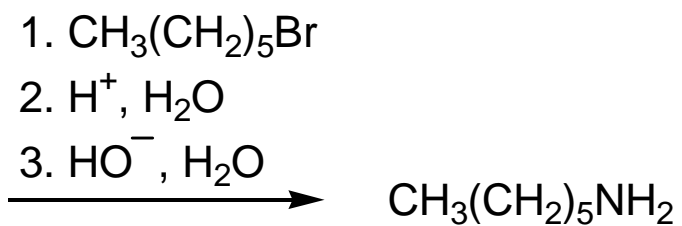
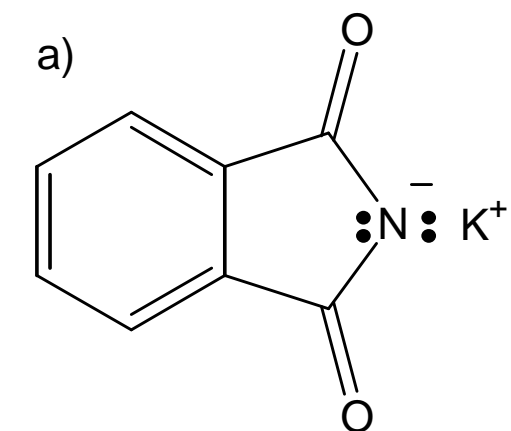
4. Ukažte, jak byste Gabrielovou syntézou připravili následující aminy:

a) hexanamin

b) 3-methylpentanamin

c) cyklohexylamin

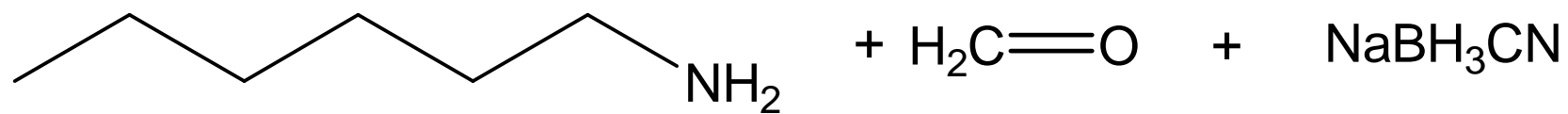
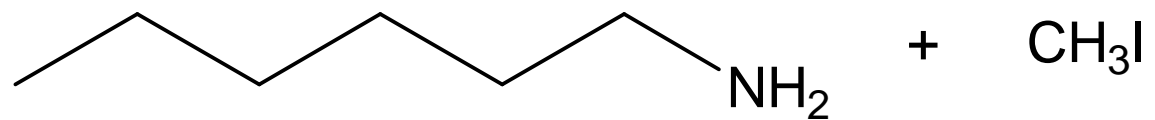
Řešení:



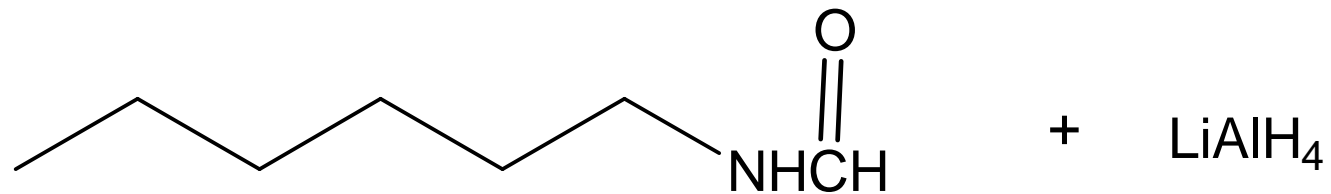
5. Navrhněte syntézu N-methylhexanaminu z hexanaminu (dvě cesty) a z N-hexylmethanamidu (N-hexylformamidu).

Řešení:

a)



b)

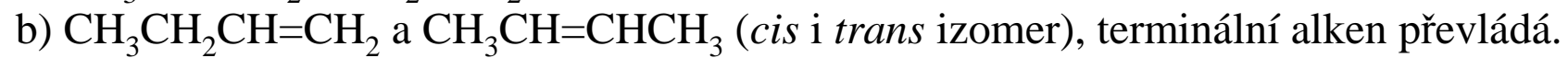


6. Uved'te alkenové produkty Hofmannovy eliminace

a) N-ethylpropanaminu (ethylpropylaminu)

b) 2-butanaminu

Řešení:



7. Proč se při Hofmannově eliminaci používá methyljodid k úplné alkylaci a ne třeba ethyljodid ?

Řešení:

Použitý alkyljodid nesmí obsahovat vodíky na uhlíku vedle uhlíku nesoucího halogen (tzv. β vodíky), takovým nejjednodušším jodidem je methyljodid.

8. Napište produkty následujících Mannichových reakcí:

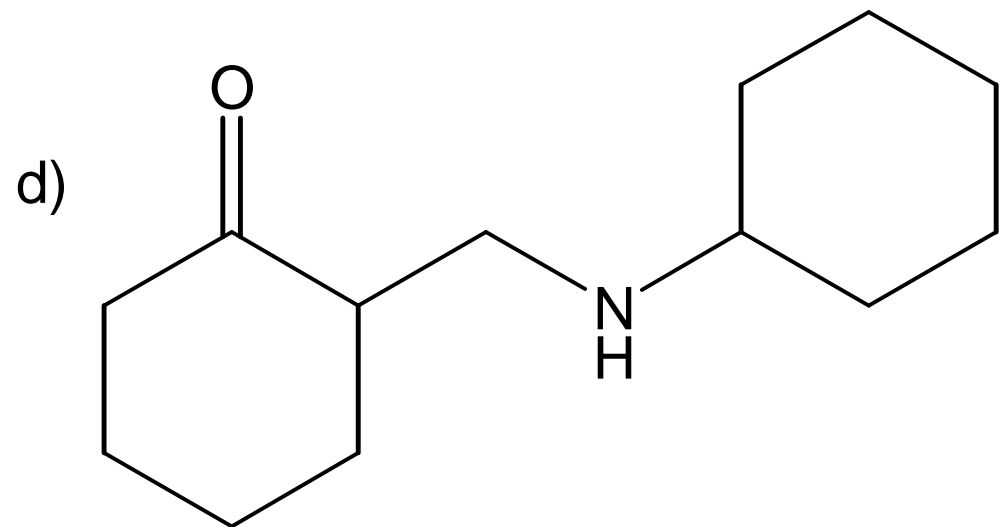
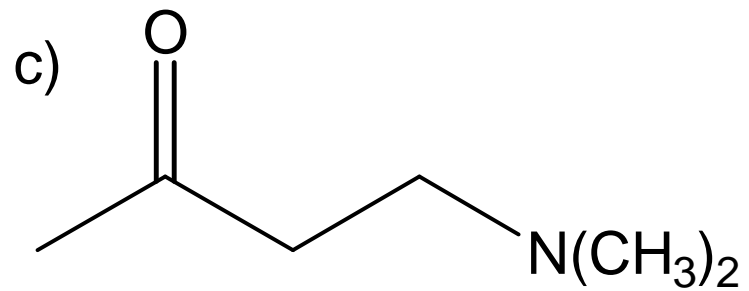
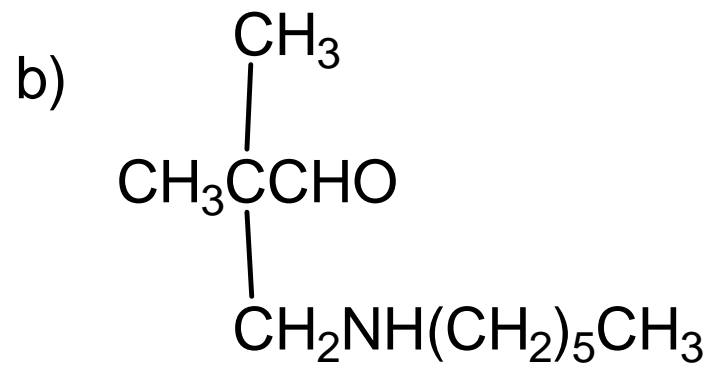
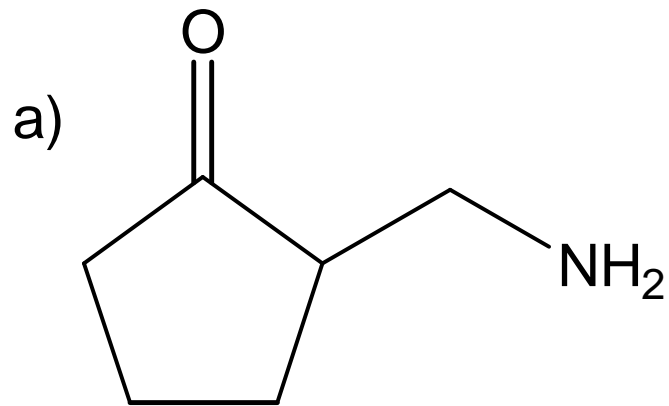
a) amoniak + formaldehyd + cyklopentanon

b) 1-hexanamin + formaldehyd + 2-methylpropanal

c) N-methylmethanamin + formaldehyd + propanon

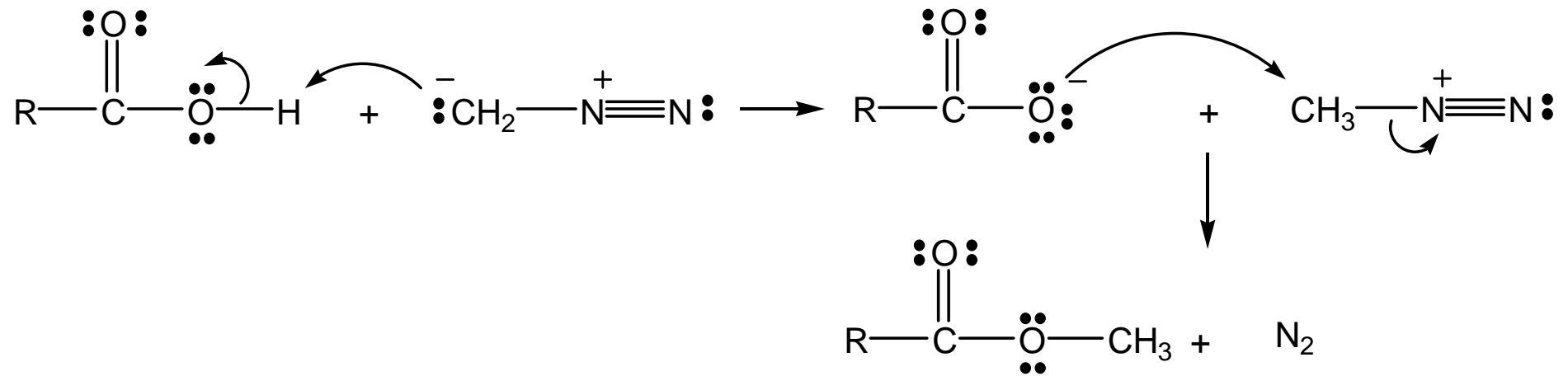
d) cyklohexylamin + formaldehyd + cyklohexanon

Řešení:



9. Napište mechanismus esterifikace kyselin diazomethanem

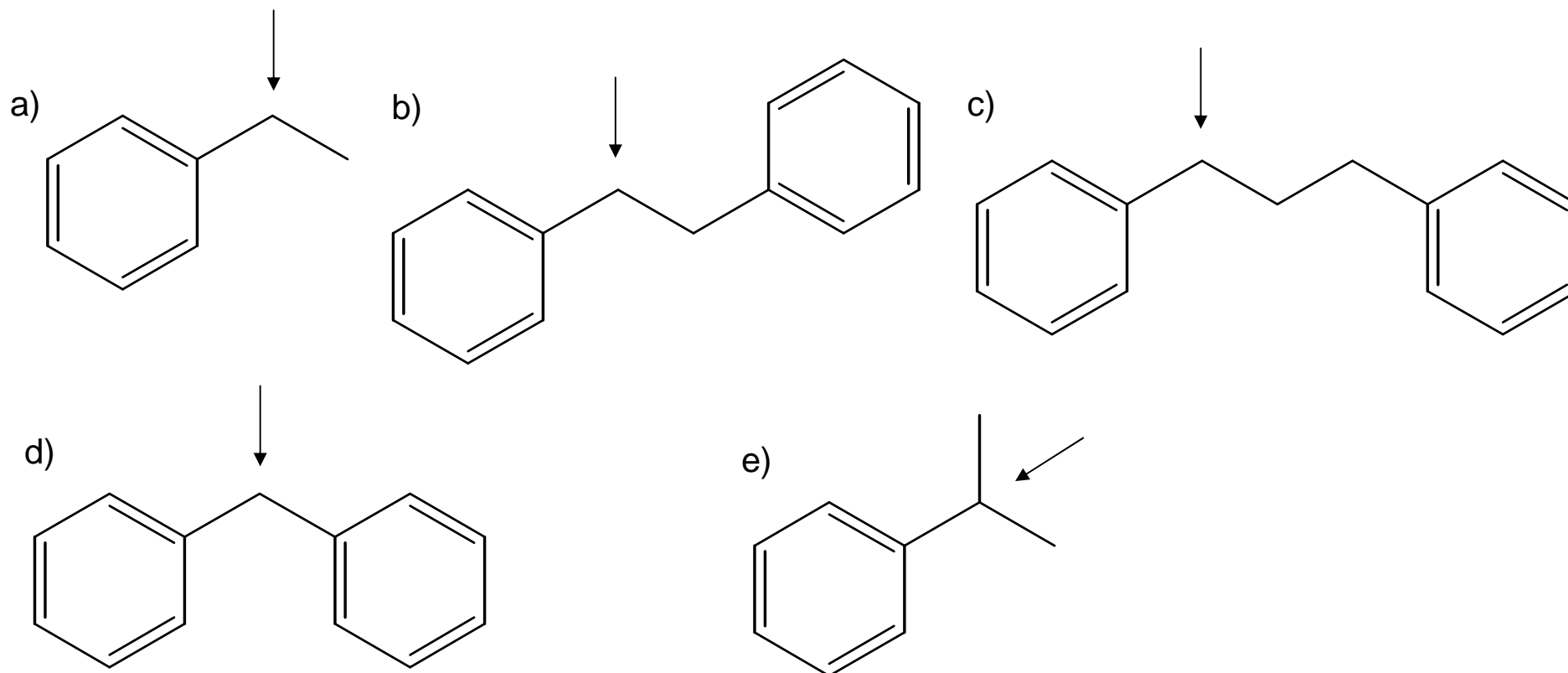
Řešení:



1. Nakreslete strukturu následujících sloučenin a naznačte, kde pravděpodobně proběhne radikálová bromace látky v přítomnosti Br_2 . Poté seřad'te látky v pořadí klesající reaktivity v této bromační reakci.

- a) ethylbenzen
- b) 1,2-difenylethan
- c) 1,3-difenypropan
- d) difenylmethan
- e) (1-methylethyl)benzen

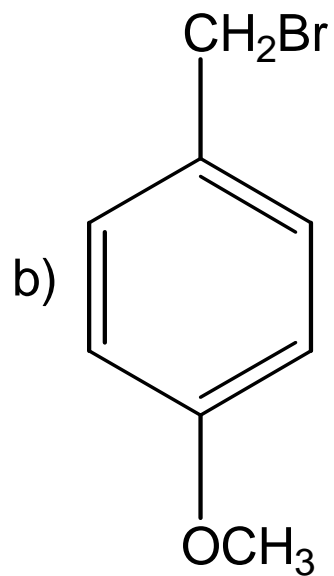
Řešení:



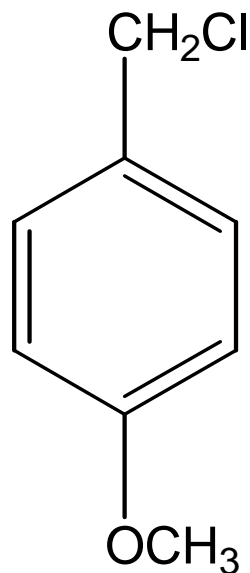
d) > e) > a), b), c)

2. Které z látek v následujících párech budou vždy reagovat lépe v dané reakci a proč

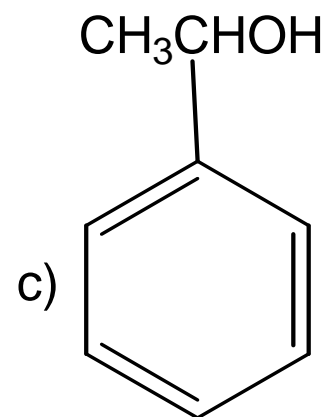
a) $(C_6H_5)_2CH_2$ nebo $C_6H_5CH_3$ v reakci s $CH_3CH_2CH_2CH_2Li$



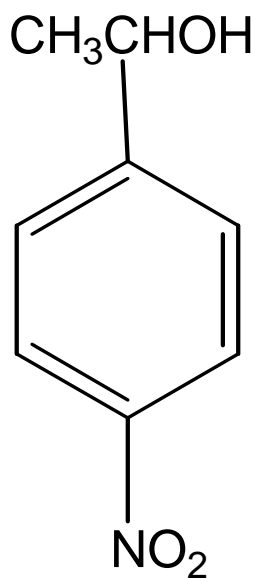
nebo



v reakci s $NaOCH_3$ v CH_3OH

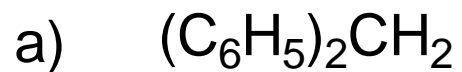


nebo

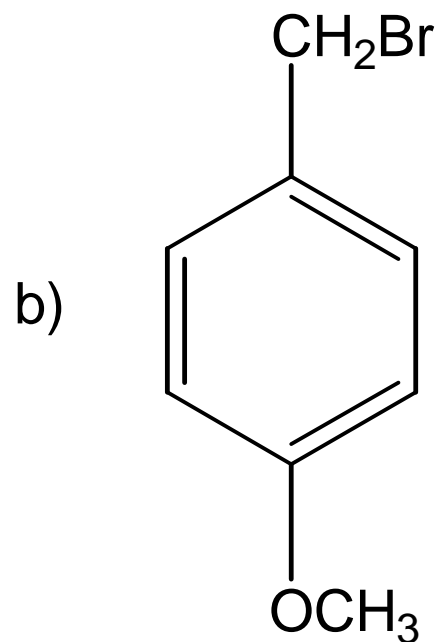


v reakci s HCl

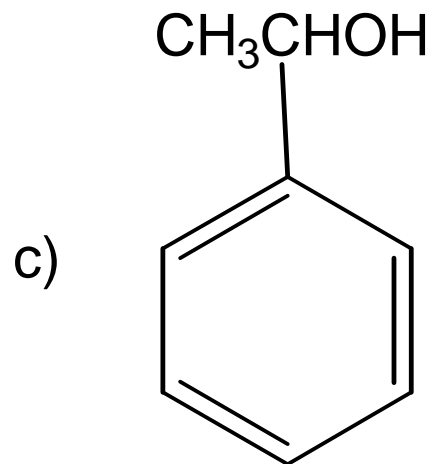
Řešení:



Odpovídající anion je lépe stabilizován rezonancí



Obsahuje lepší odstupující skupinu



Odpovídající benzylový kation není destabilizován rezonancí jako je sloučenina s nitroskupinou

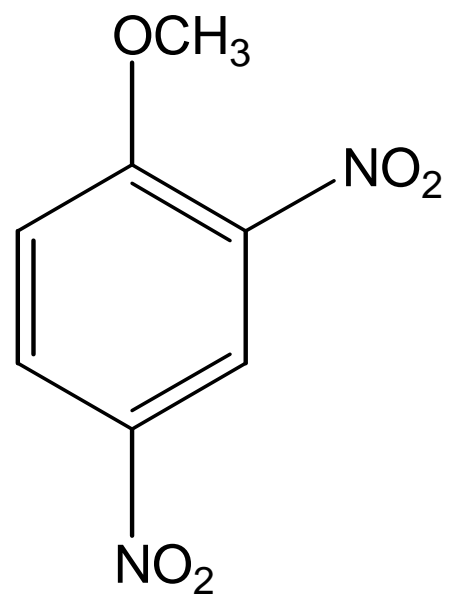
3. Proč je 3-nitrofenol méně kyselý než jeho 2- a 4- izomery, ale stále kyselější než fenol ?

Řešení:

Elektronodtahující indukivní efekt zvyšující kyselost se projevuje u všech tří nitroderivátů, u 2- a 4-nitrofenolu může být navíc záporný náboj stabilizován rezonancí.

4. Nakreslete produkt reakce 1-chlor-2,4-dinitrobenzenu s NaOCH_3 ve vroucím CH_3OH .

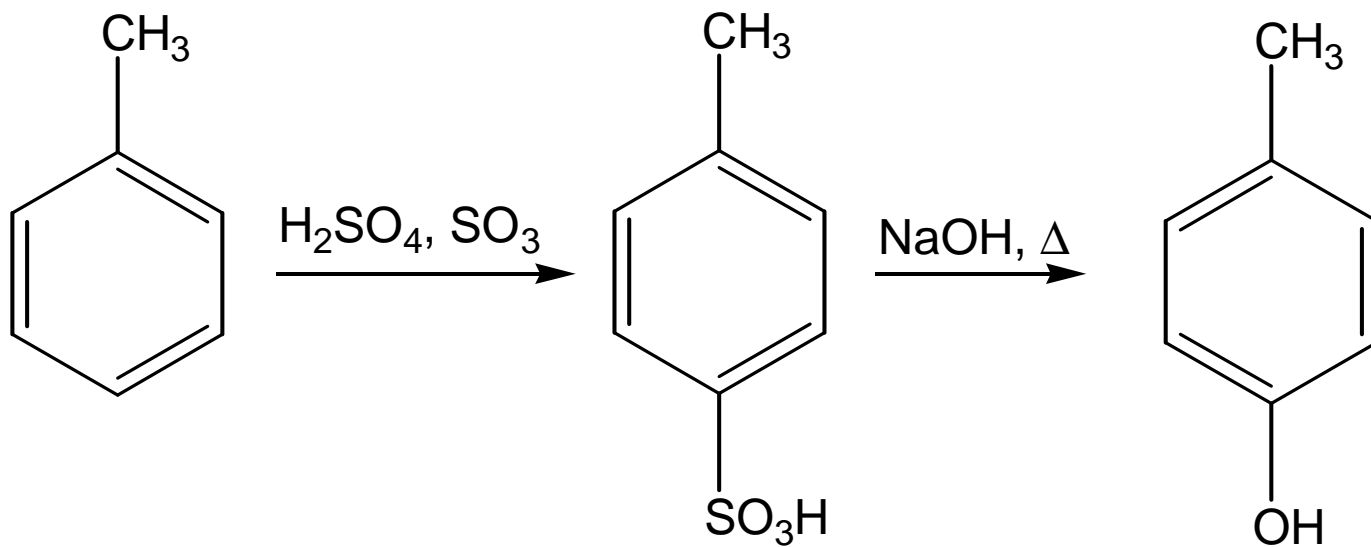
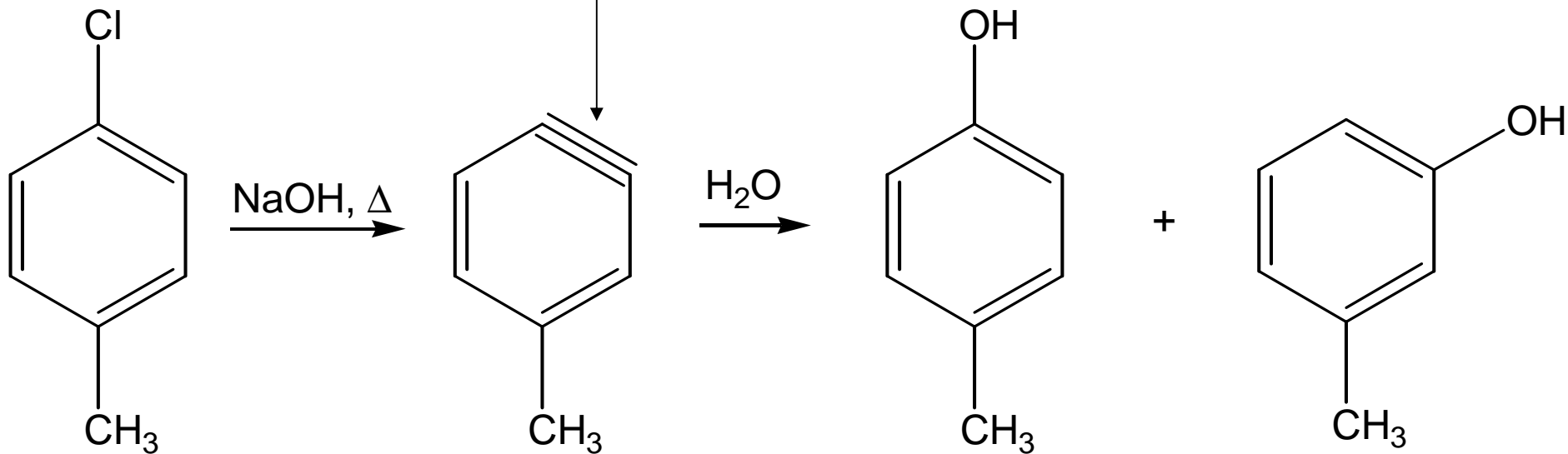
Řešení:



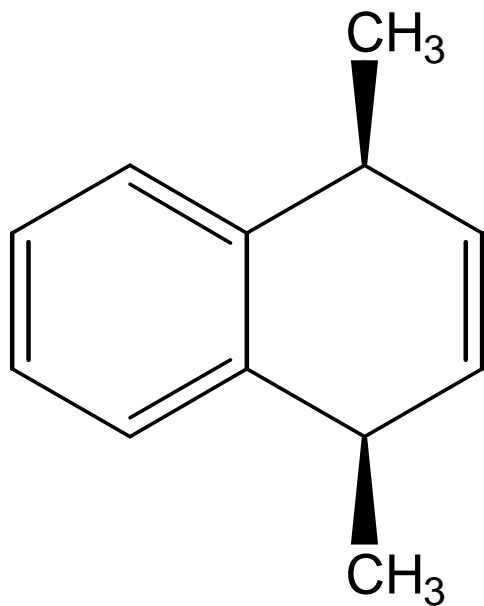
5. 1-Chlor-4-methylbenzen není dobrou výchozí sloučeninou pro přípravu 4-methylfenolu (p-kresolu) přímou reakcí s horkým NaOH, protože se tvoří dva produkty. Jaké jsou to produkty a proč se tvoří ? Navrhněte syntézu z methylbenzenu (toluenu).

Řešení:

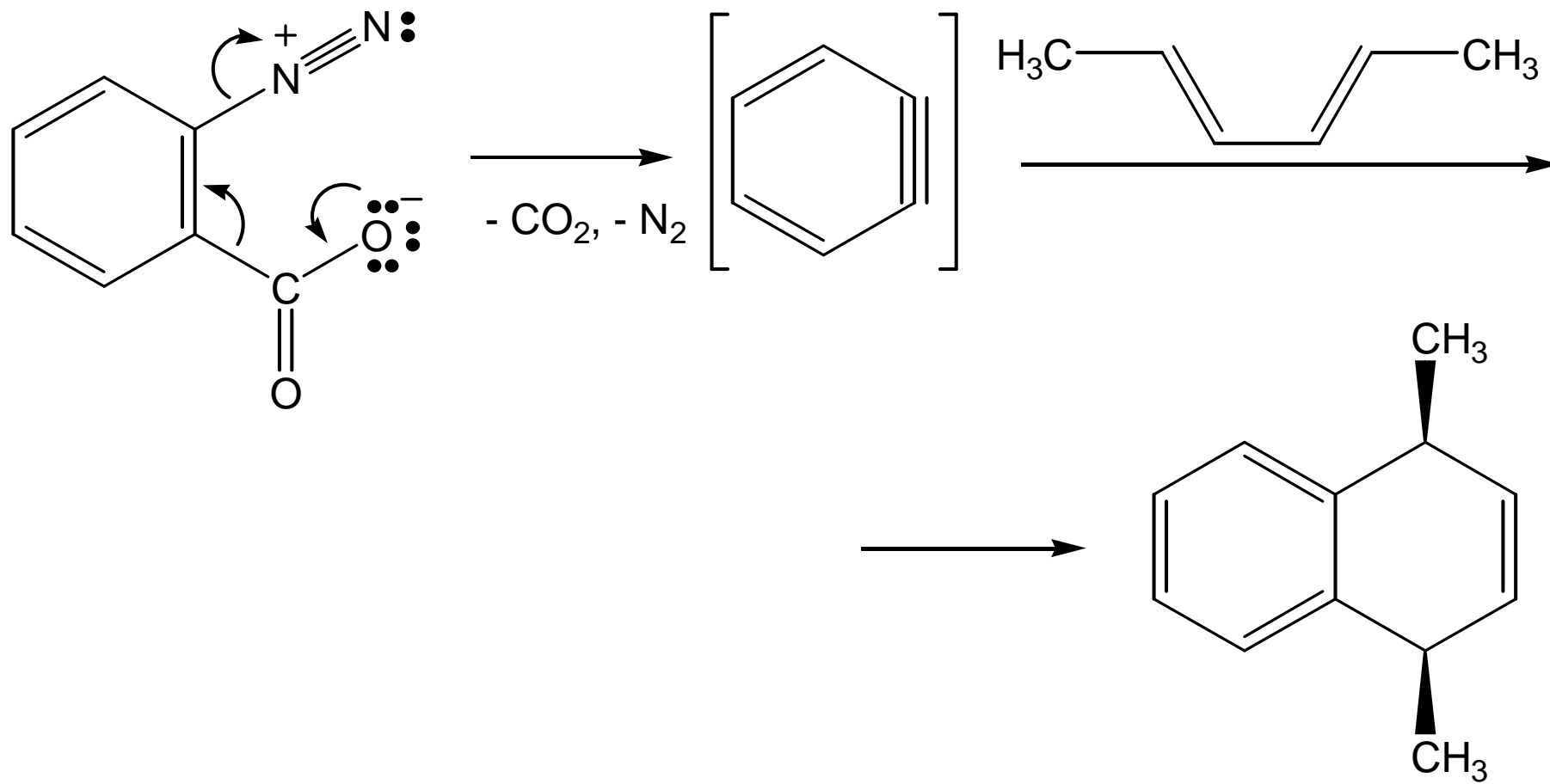
Směs produktů vzniká protože velmi reaktivní benzylnereaguje s vodou regioselektivně



6. *o*-Benzendiazoniumkarboxylát tvoří zahříváním s *trans,trans*-2,4-hexadienem následující sloučeninu. Vysvětlete pomocí mechanismu.

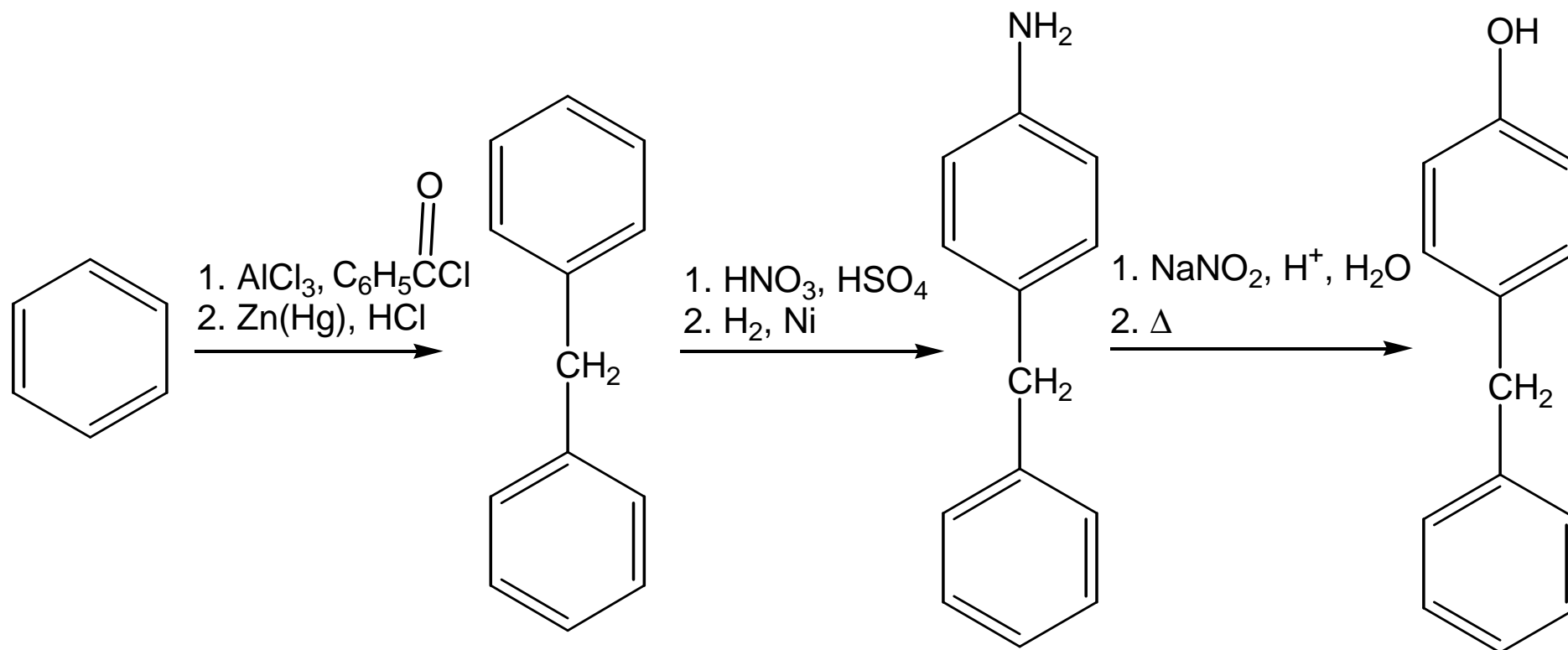


Řešení:

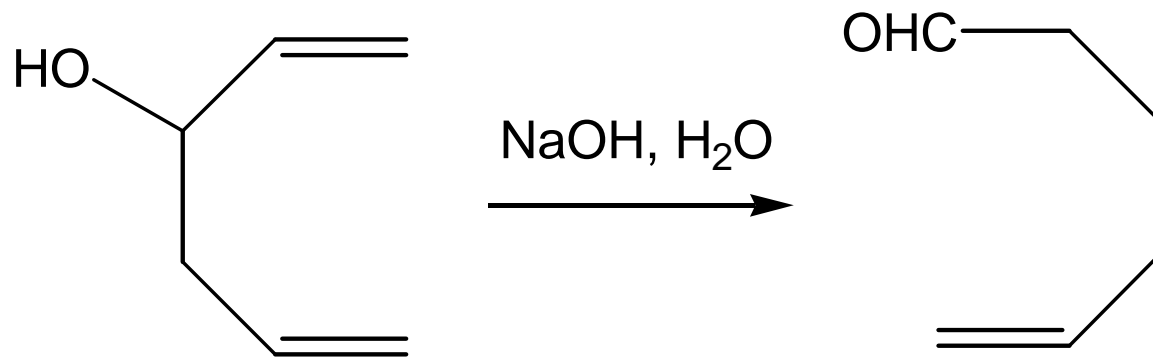


7. Navrhněte syntézu 4-(fenylmethyl)fenolu (p-benzylfenolu) z benzenu.

Řešení:

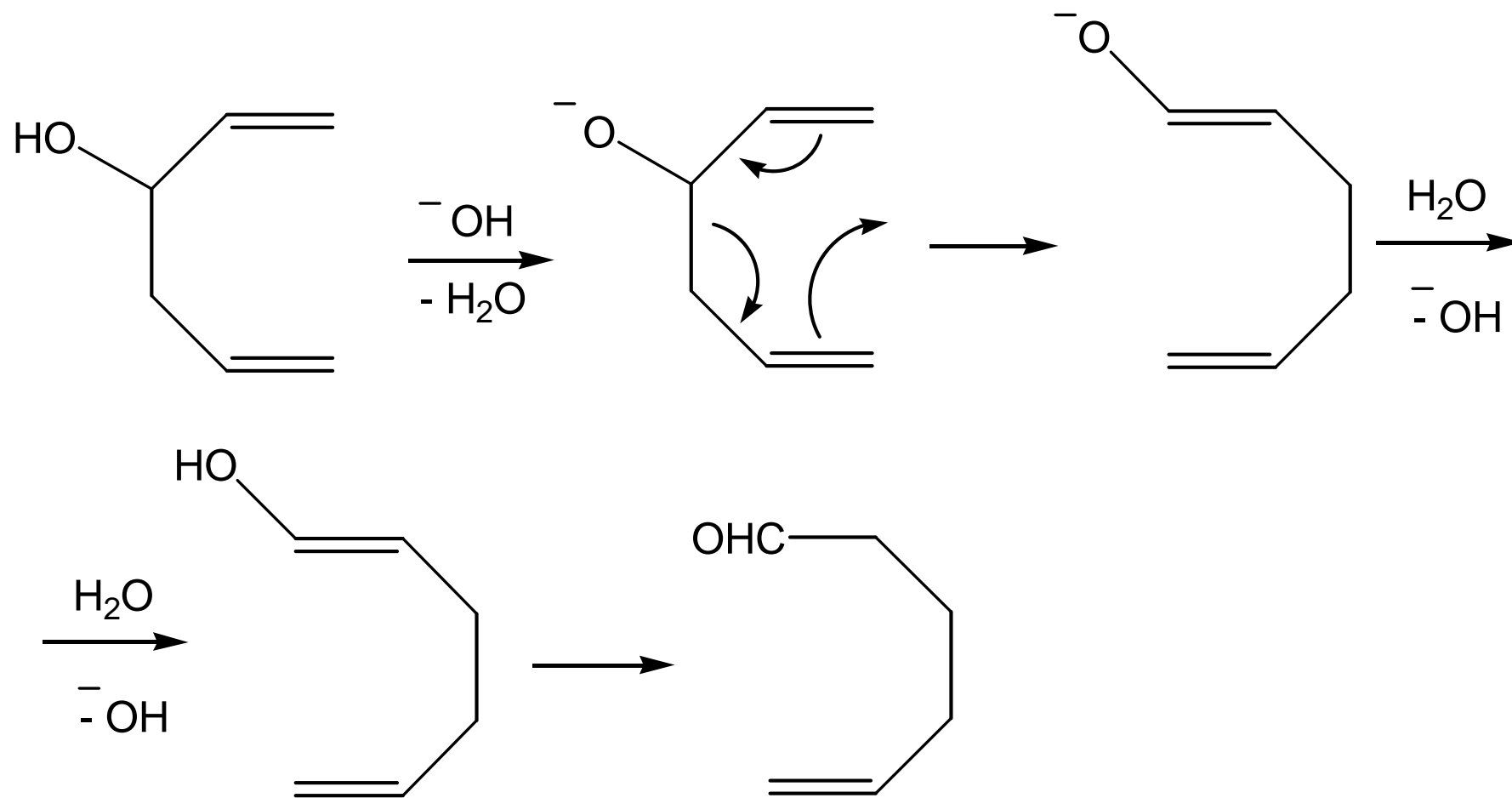


8. Vysvětlete pomocí mechanismu následující reakci:

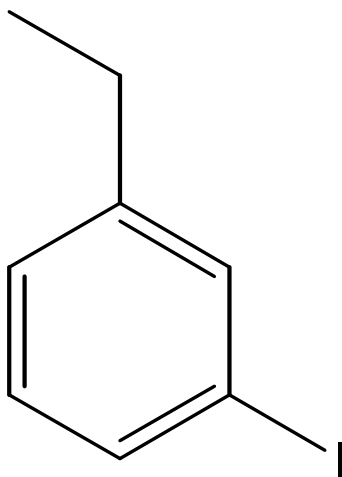


Řešení:

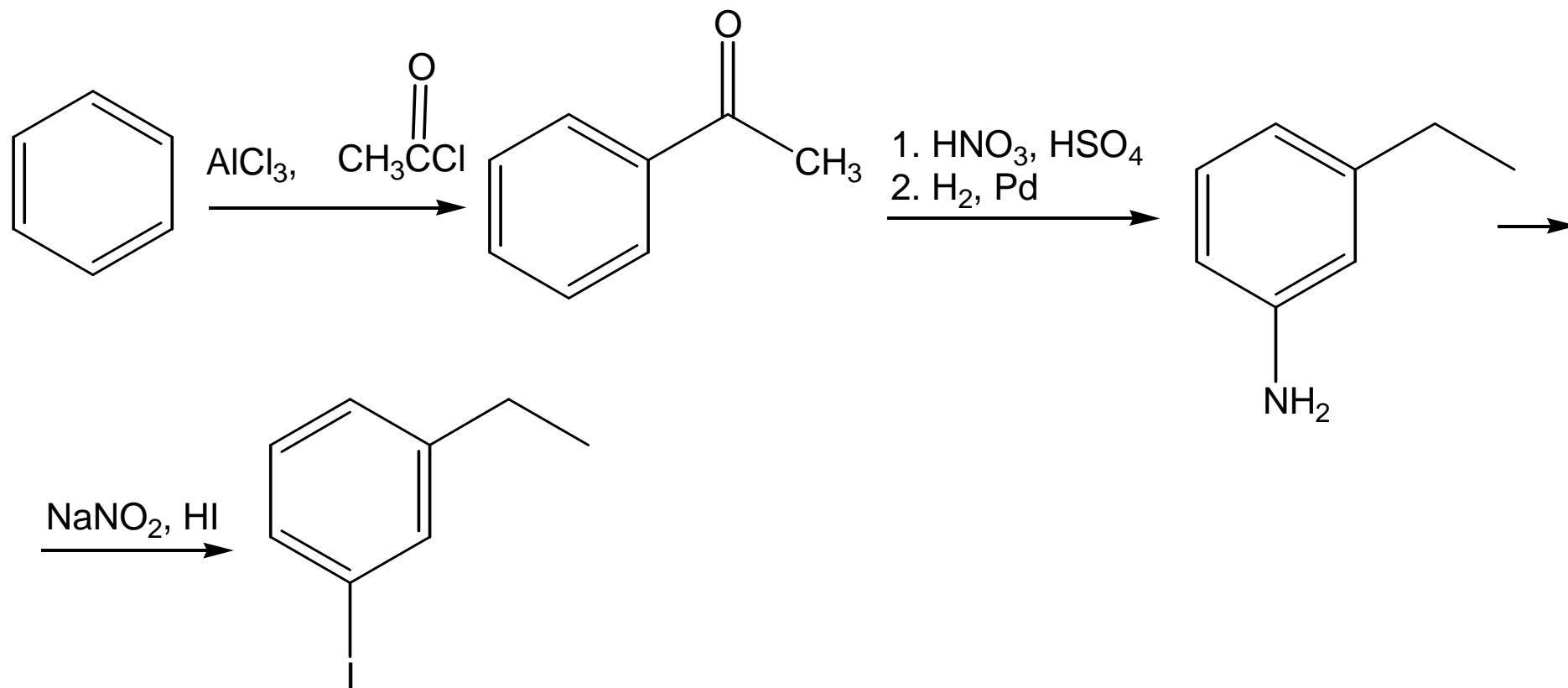
Klíčovým krokem je Copeho přesmyk:



9. Navrhněte syntézu následující sloučeniny z benzenu:

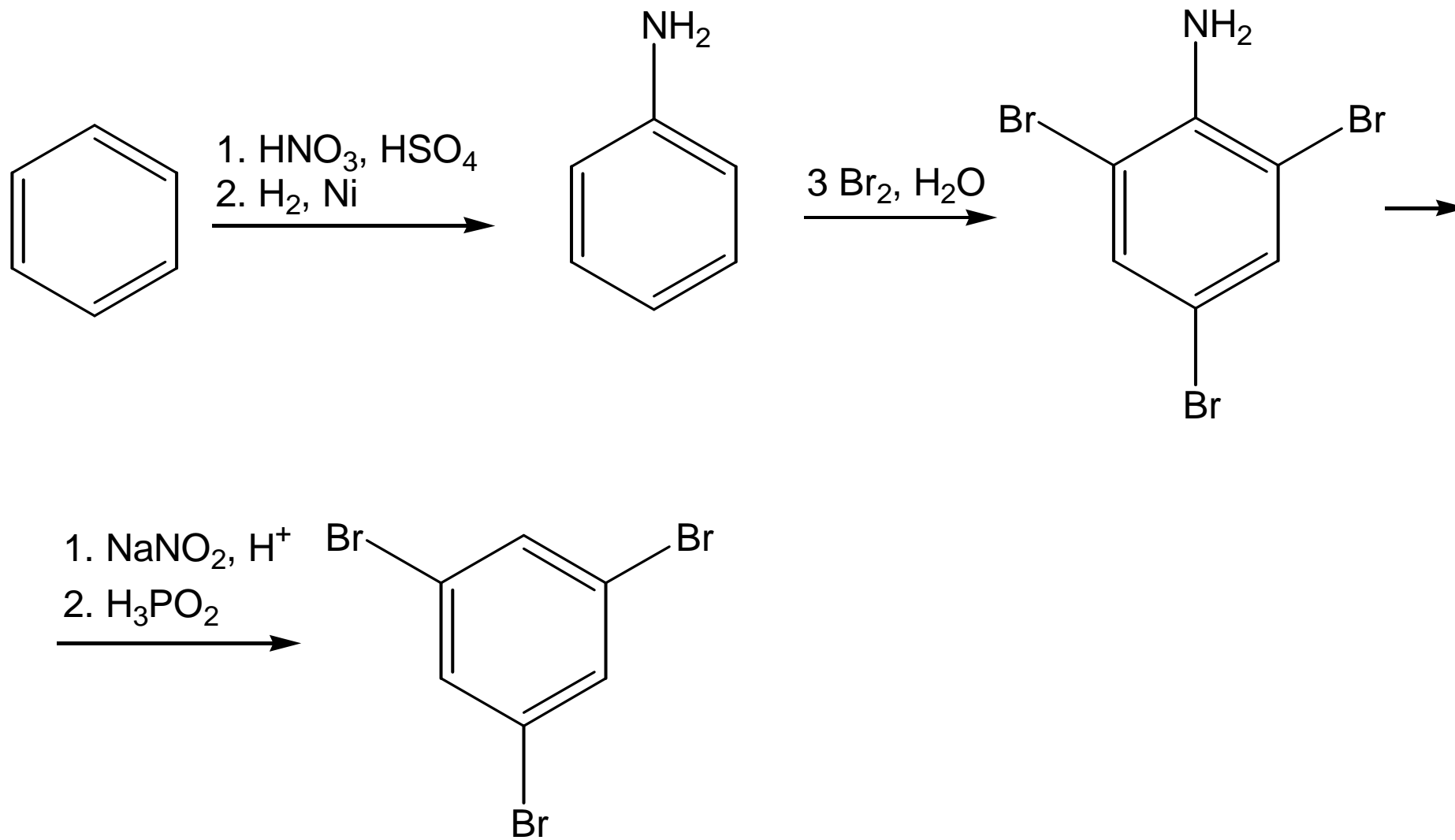


Řešení:



10. Navrhněte syntézu 1,3,5-tribrombenzenu z benzenu.

Řešení:



1. Uveďte produkty Claisenovy kondenzace

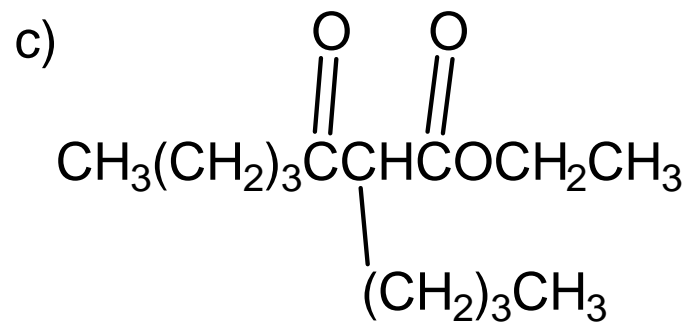
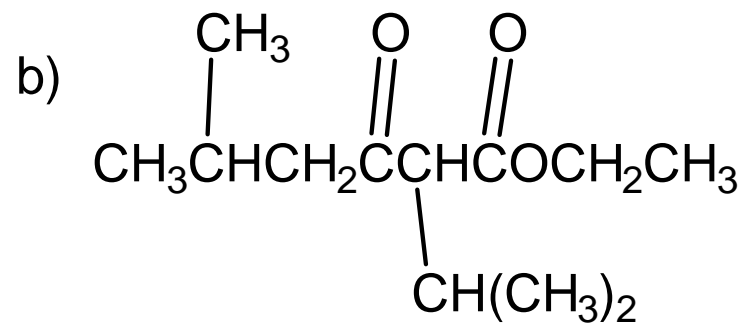
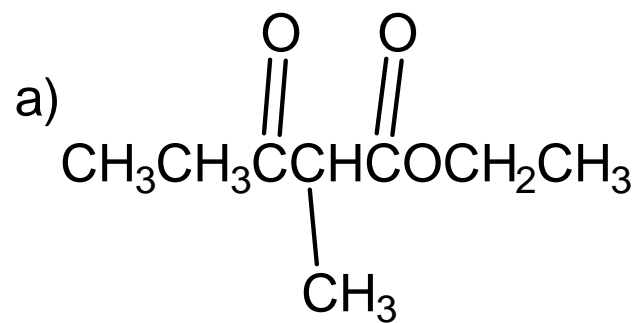
a) ethylpropanoátu

b) ethyl(3-methylbutanoátu)

c) ethylpentanoátu

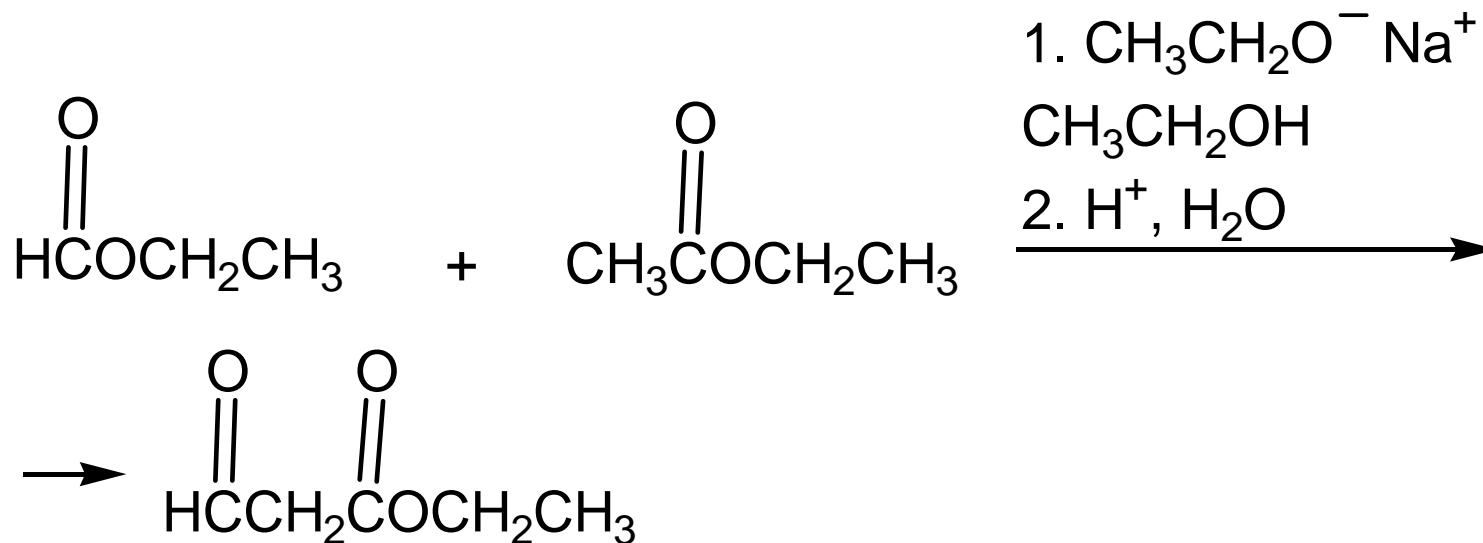
s použitím ethoxidu sodného jako báze v ethanolu.

Řešení:



2. Očekávali byste, že smíšená Claisenova kondenzace mezi ethylformiátem a ethylacetátem poskytne jen jeden hlavní produkt ? Pokud ano, uveďte produkt a vysvětlete proč.

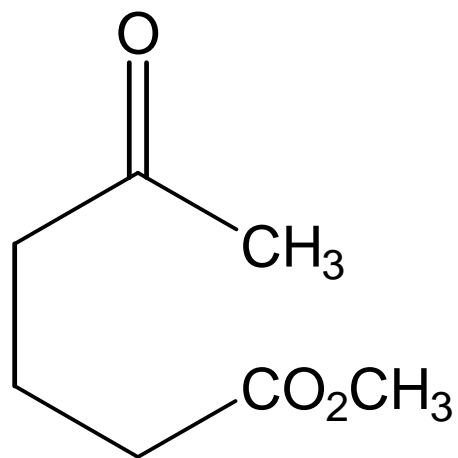
Řešení: Ethylformiát není enolizovatelný a jeho karbonylová skupina je elektrofilnější než u ethylacetátu, vznikne tedy převážně jeden produkt:



Ethyl(3-oxopropanoát)

3. 1,3-Cyklohexandion může být připraven intramolekulární smíšenou Claisenovou kondenzací mezi karbonylovou skupinou ketonu a esterovou skupinou v jediné molekule. Jaká je to molekula ?

Řešení:

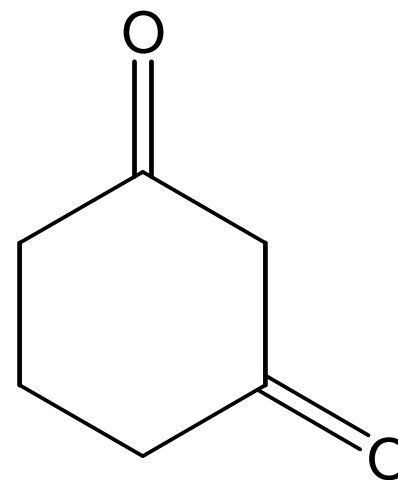


Methyl(5-oxohexanoát)

1. $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$

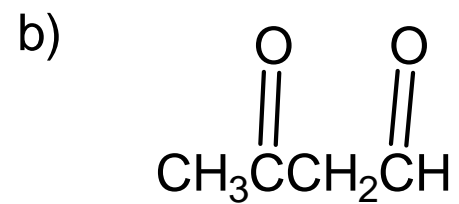
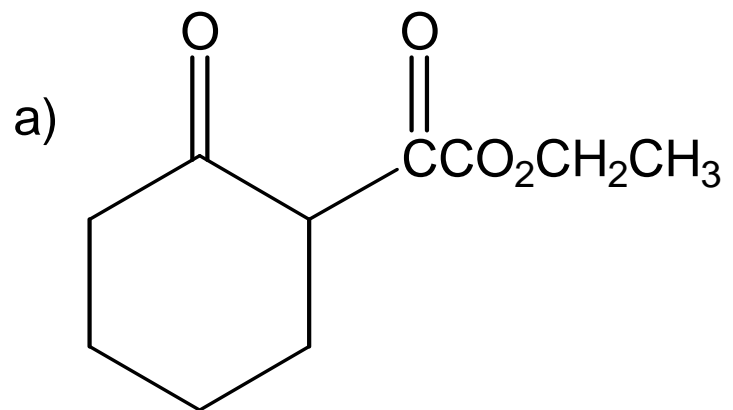
CH_3OH

2. H^+ , H_2O

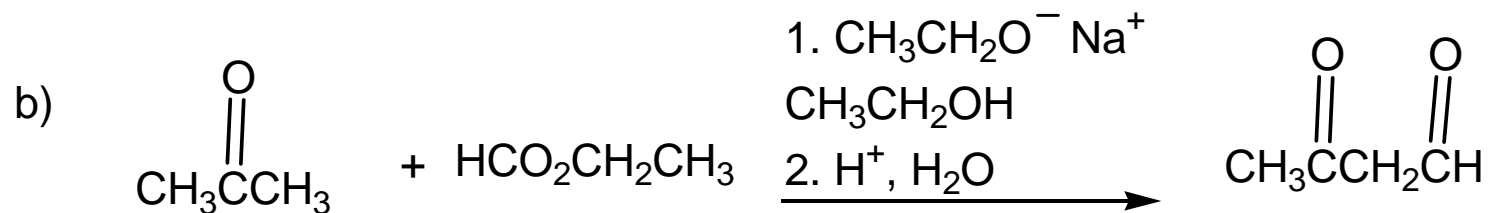
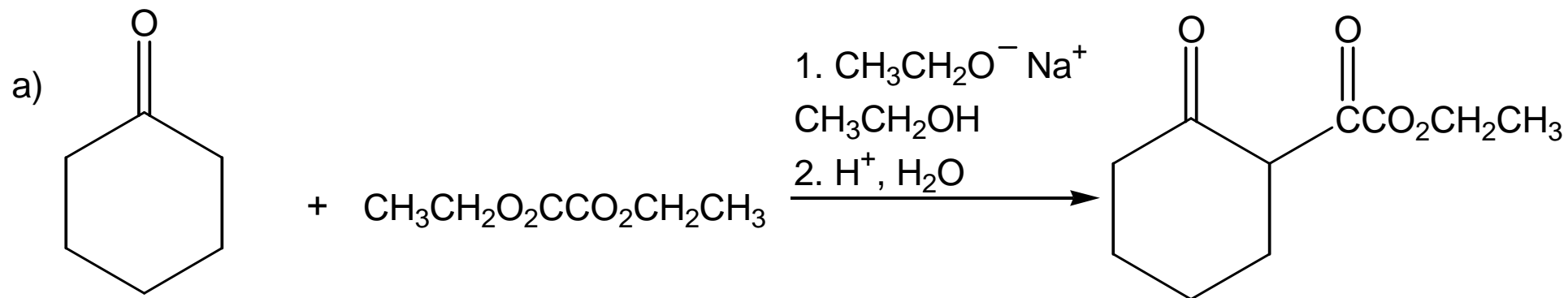


1,3-Cyklohexandion

4. Navrhněte syntézu těchto látek Claisenovou kondenzací:

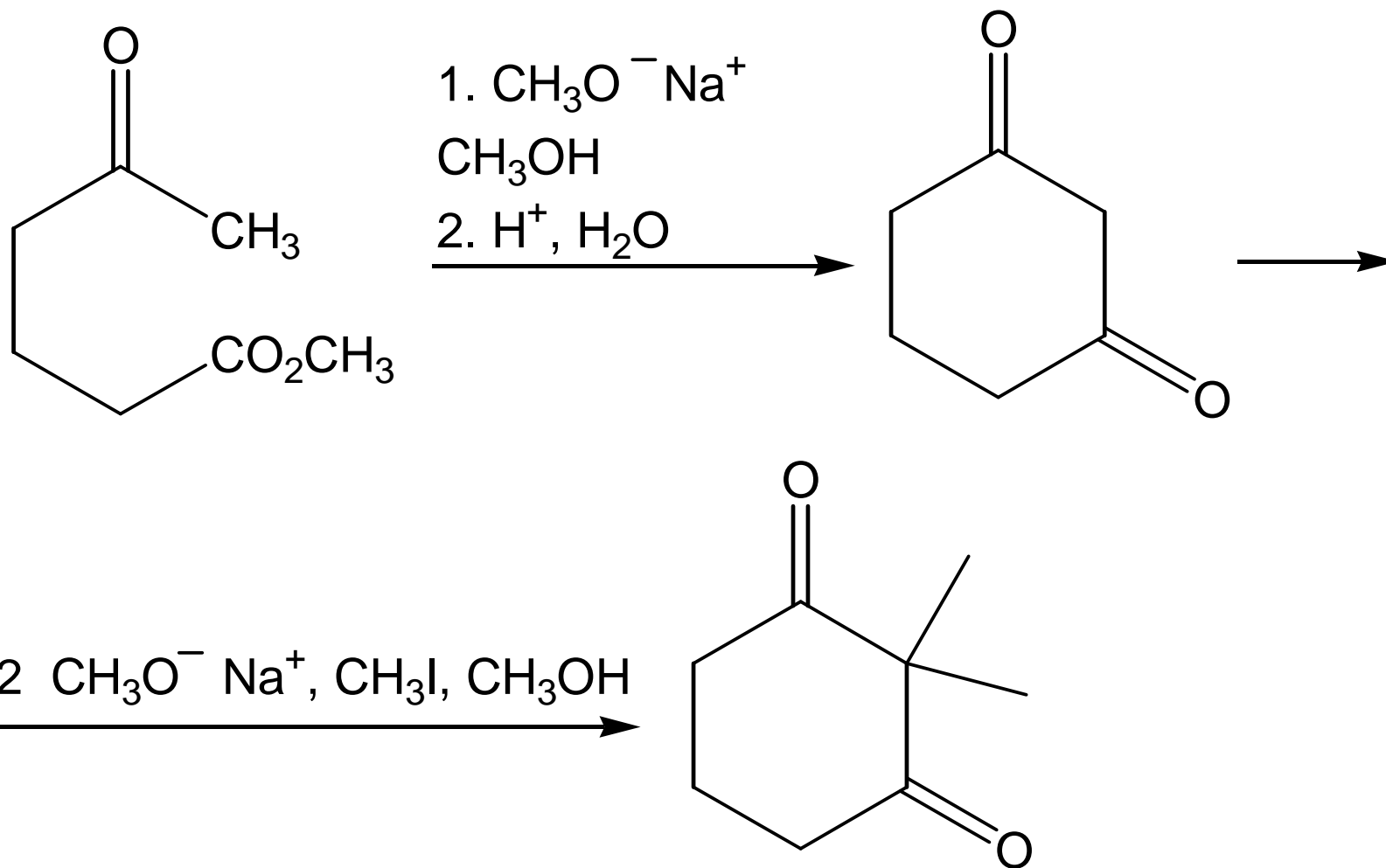


Řešení:



5. Navrhněte syntézu 2,2-dimethyl-1,3-cyklohexandionu z methyl(5-oxohexanoátu).

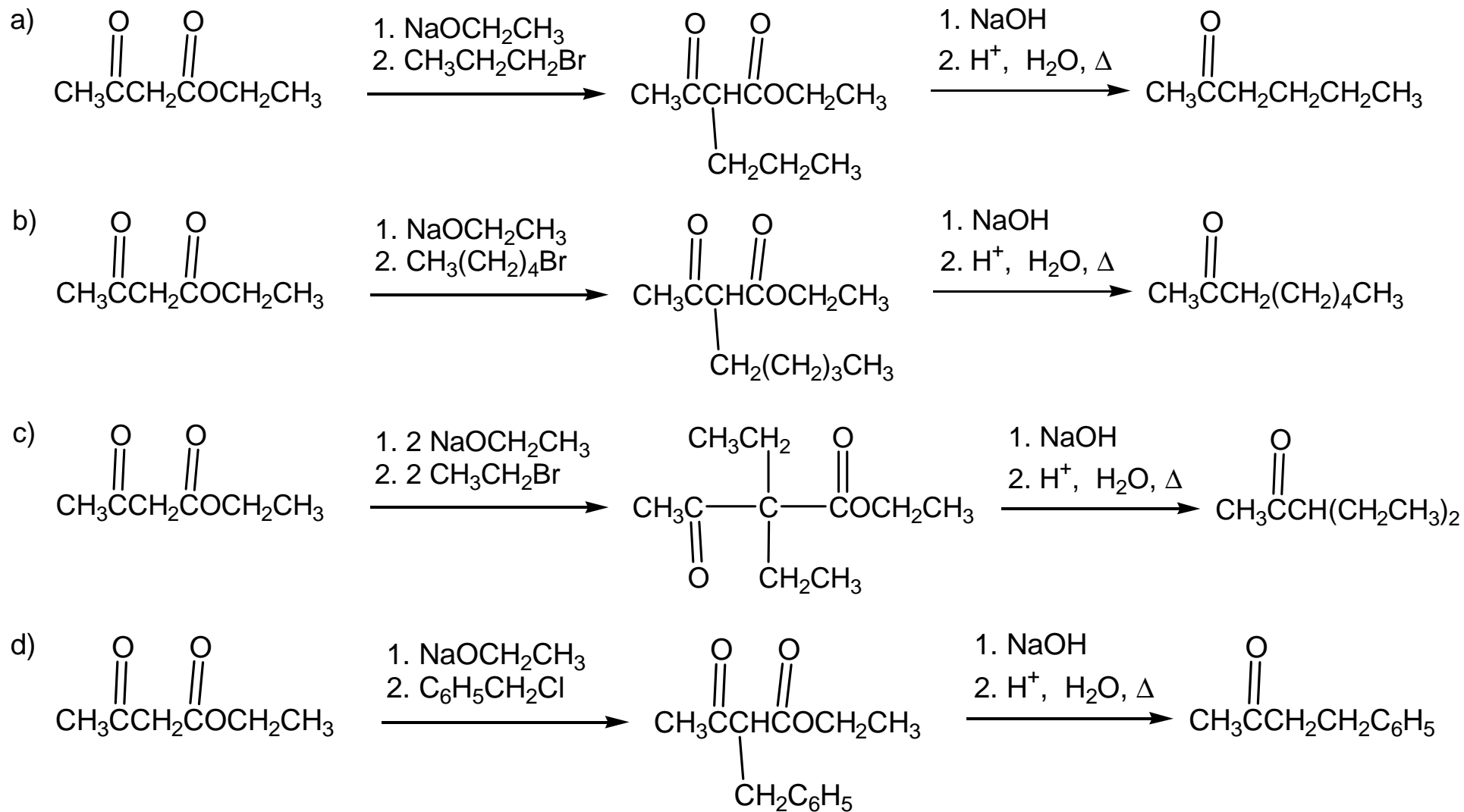
Řešení:



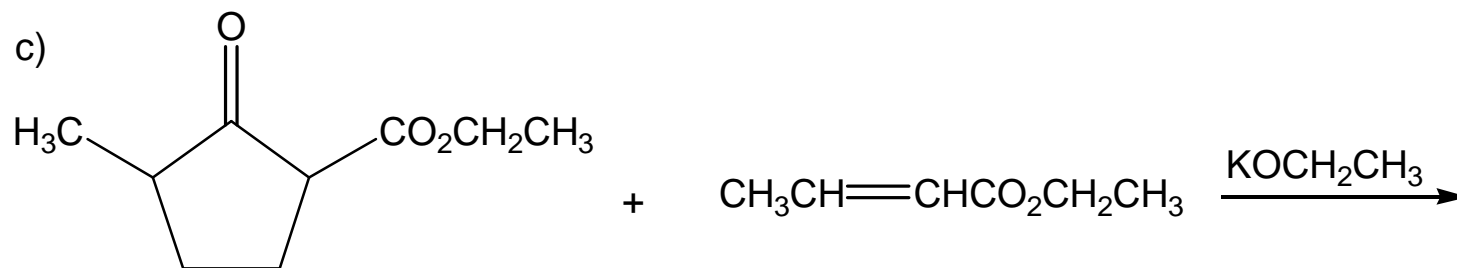
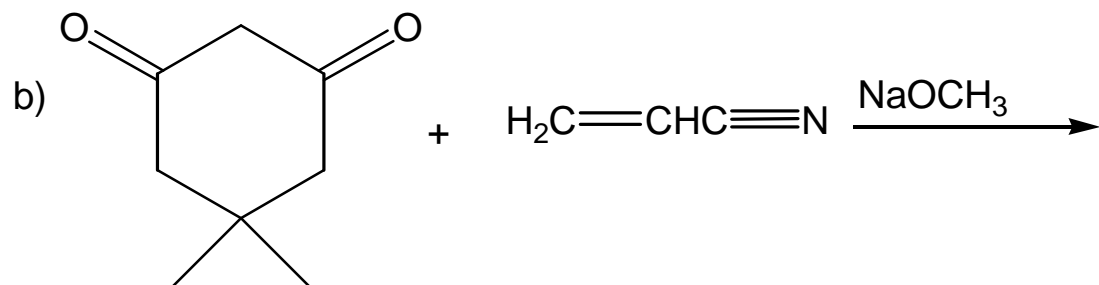
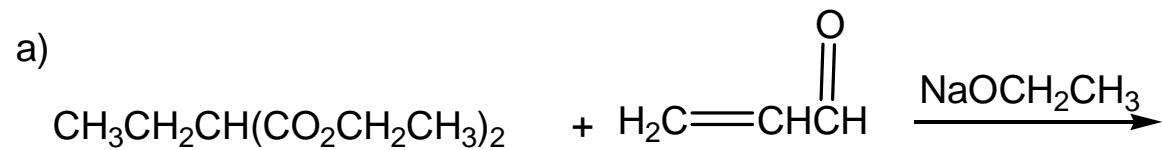
6. Navrhněte syntézy následujících ketonů vycházející z ethyl(3-oxobutanoátu) neboli ethylacetoacetátu:

- a) 2-hexanon
- b) 2-oktanon
- c) 3-ethyl-2-pentanon
- d) 4-fenyl-2-butanon

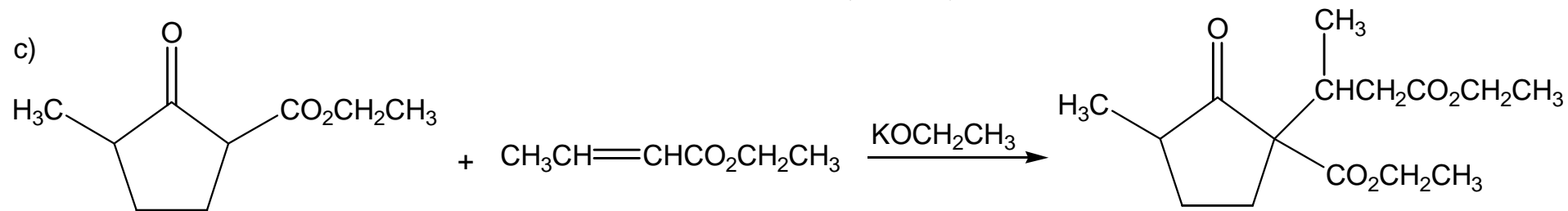
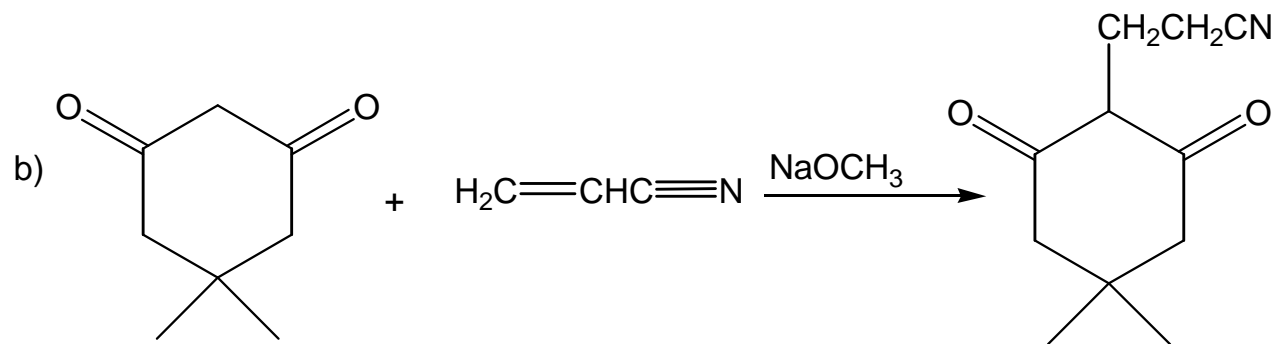
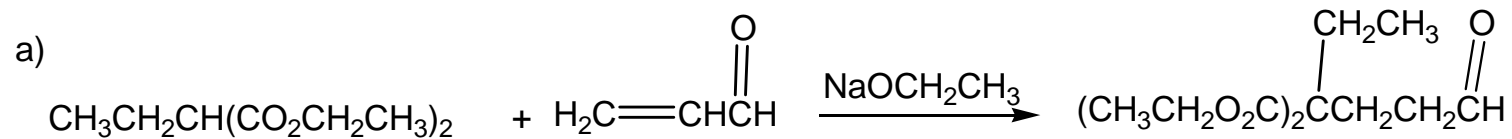
Řešení:



7. Uved'te produkty následujících Michaelových adicí:



Řešení:



8. Proč nevznikají reakcí aldehydů s bázemi alkanoylové anionty ?

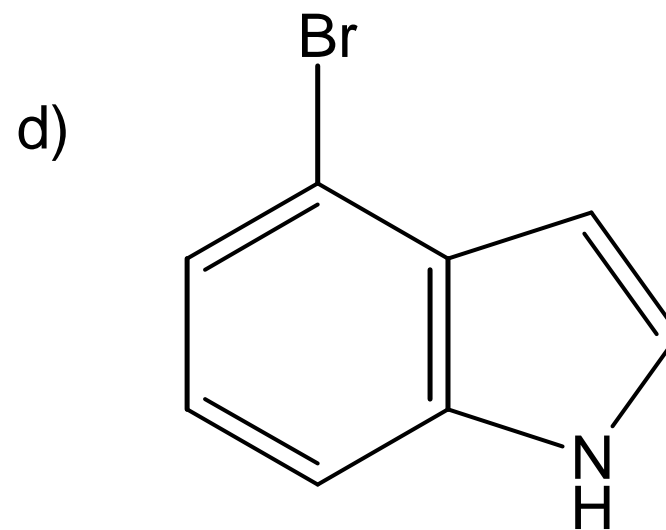
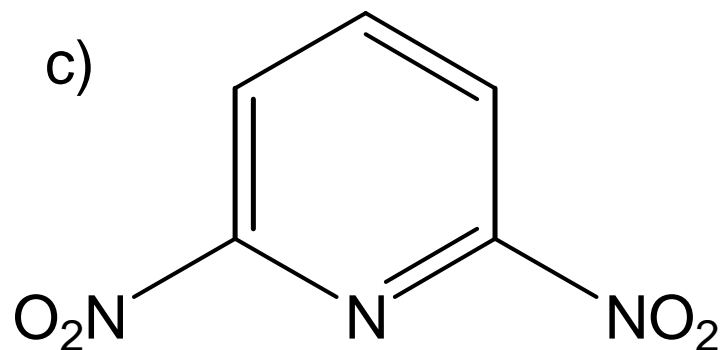
Řešení:

Báze deprotonují vodíky na α -uhlíku ke karbonylové skupině, pokud je báze současně dobrým nukleofilem, dochází k adici na karbonylovou skupinu.

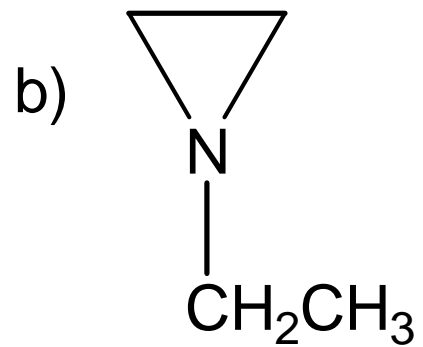
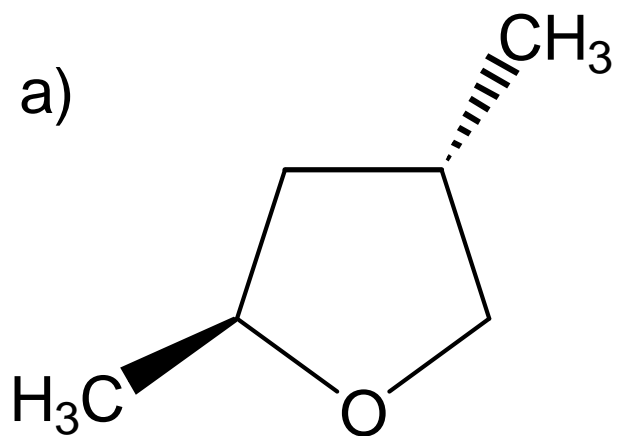
1. Pojmenujte, nebo podle názvu nakreslete následující sloučeniny:

a) *trans*-2,4-dimethyloxacyklopentan (*trans*-2,4-dimethyltetrahydrofuran)

b) *N*-ethylazacyklopropan



Řešení:

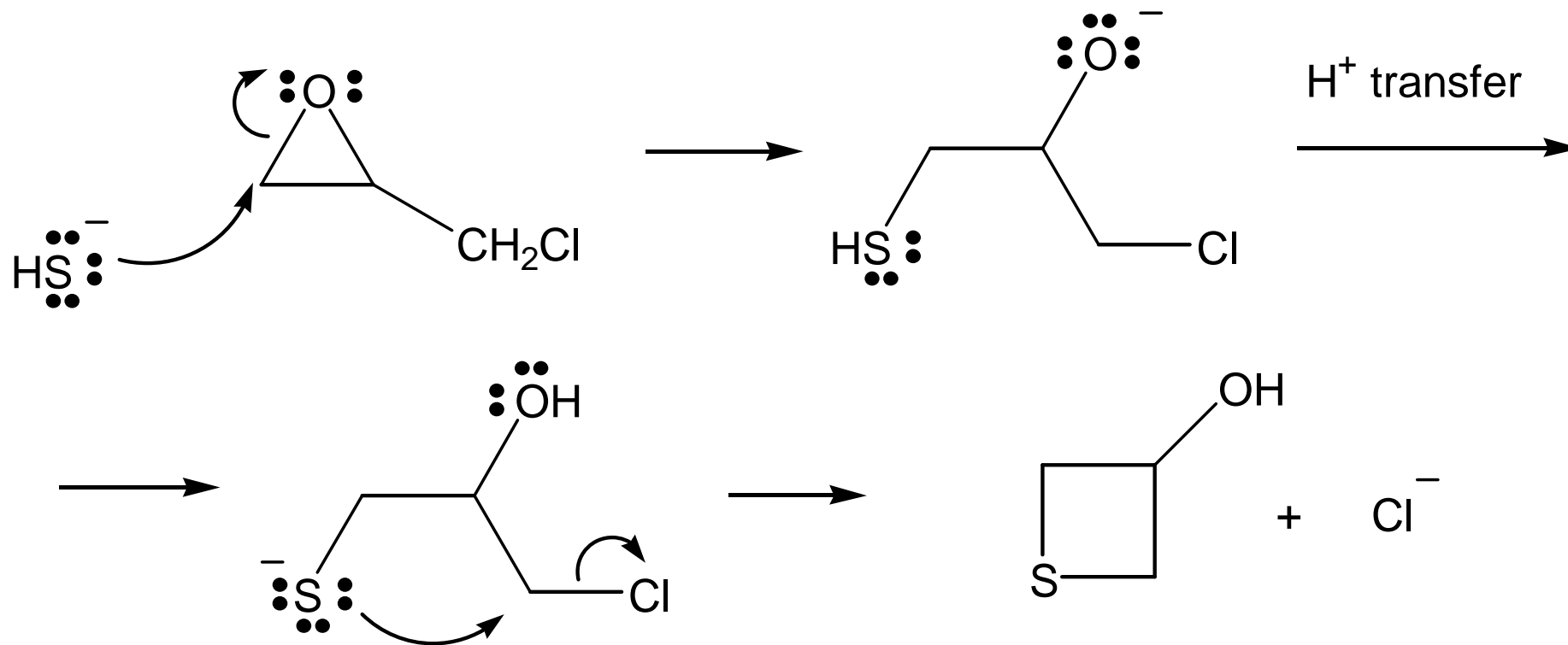


c) 2,6-dinitropyridin

d) 4-bromindol

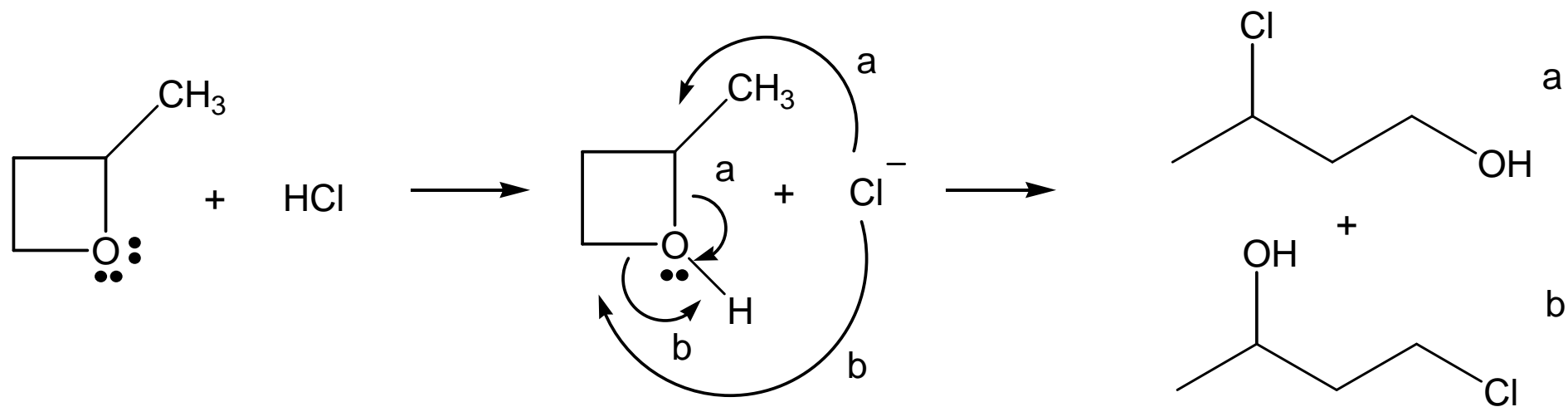
2. Sloučenina 2-(chlormethyl)oxacyklopropan reaguje s hydrogensulfidovým iontem (HS^-) na thiacyklobutan-3-ol. Vysvětlete pomocí mechanismu.

Řešení:



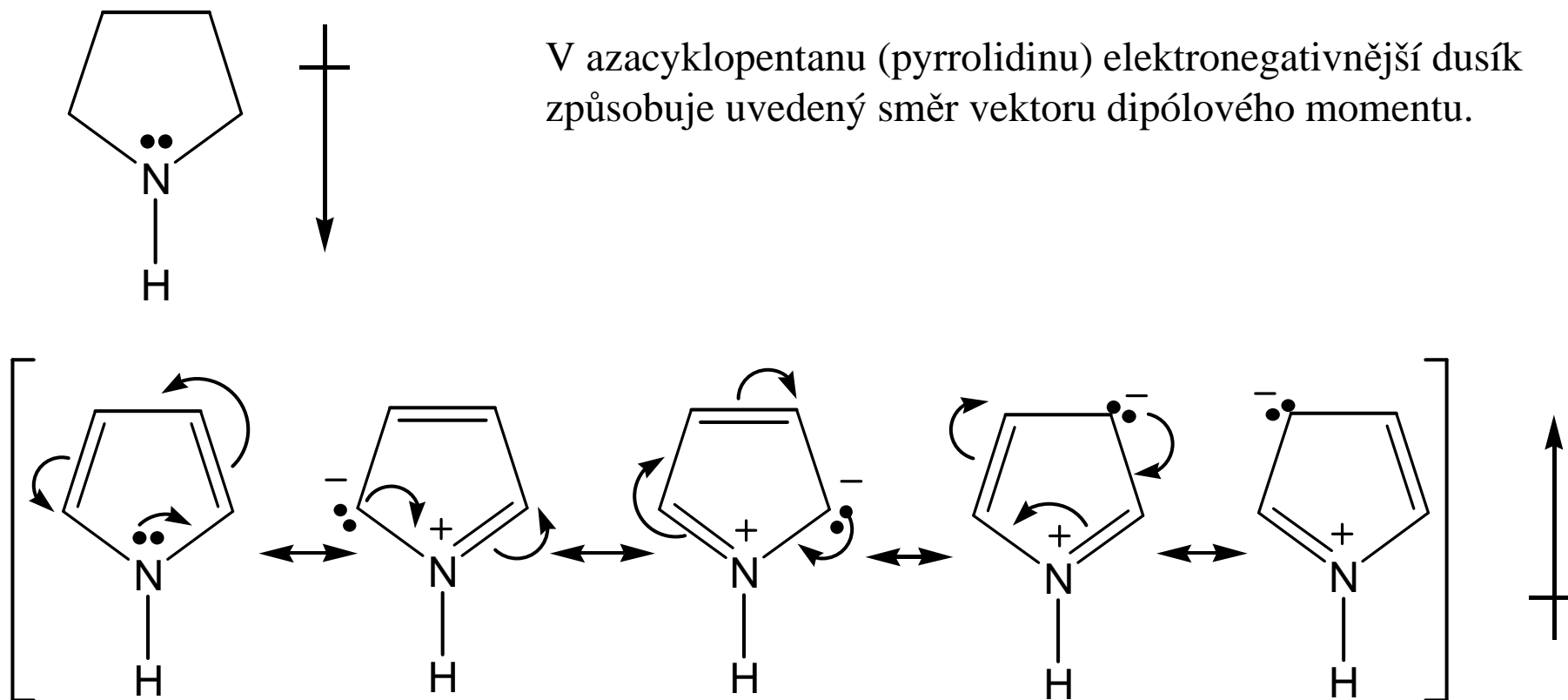
3. 2-Methyloxacyklobutan reaguje s HCl za vzniku dvou produktů. Napište jejich struktury.

Řešení:



4. Azacyklopentan a pyrrol jsou obě polární molekuly, avšak vektory dipólového momentu směřují v těchto látkách opačným směrem. Vysvětlete.

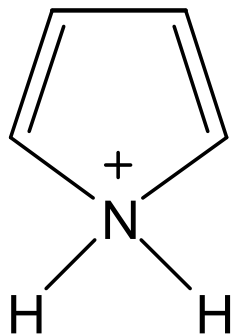
Řešení:



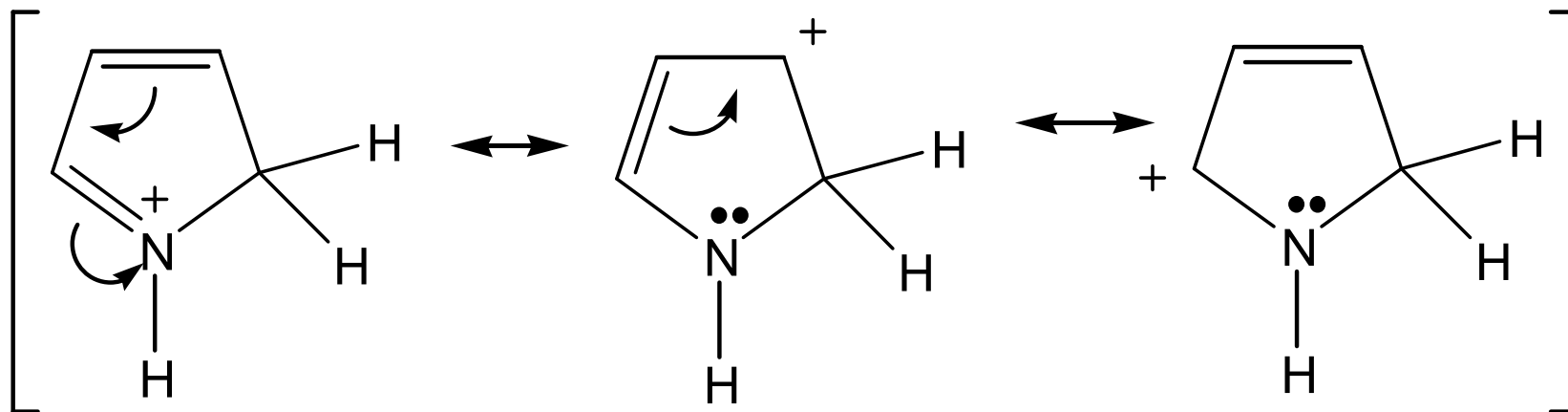
Jak vyplývá z uvedených struktur, u pyrrolu je díky rezonanci, která převáží rozdíl v elektronegativitě, elektronová hustota soustředěna spíše na uhlíky kruhu, což vede k uvedenému směru vektoru dipólového momentu.

5. Vysvětlete, proč je pyrrol protonován na α -uhlíku a ne na dusíku.

Řešení:



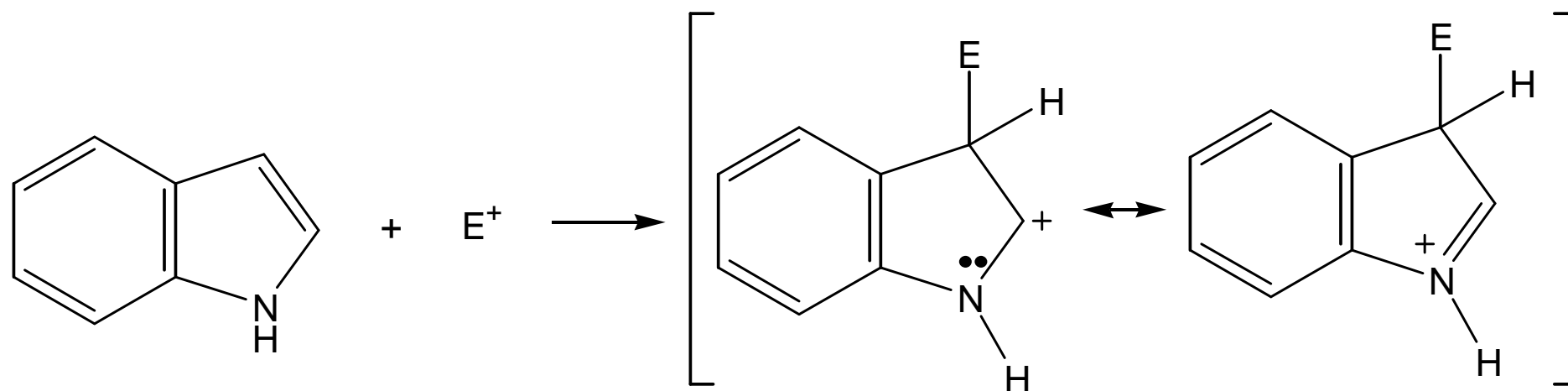
Nemůže být stabilizován rezonancí



Tři rezonanční struktury

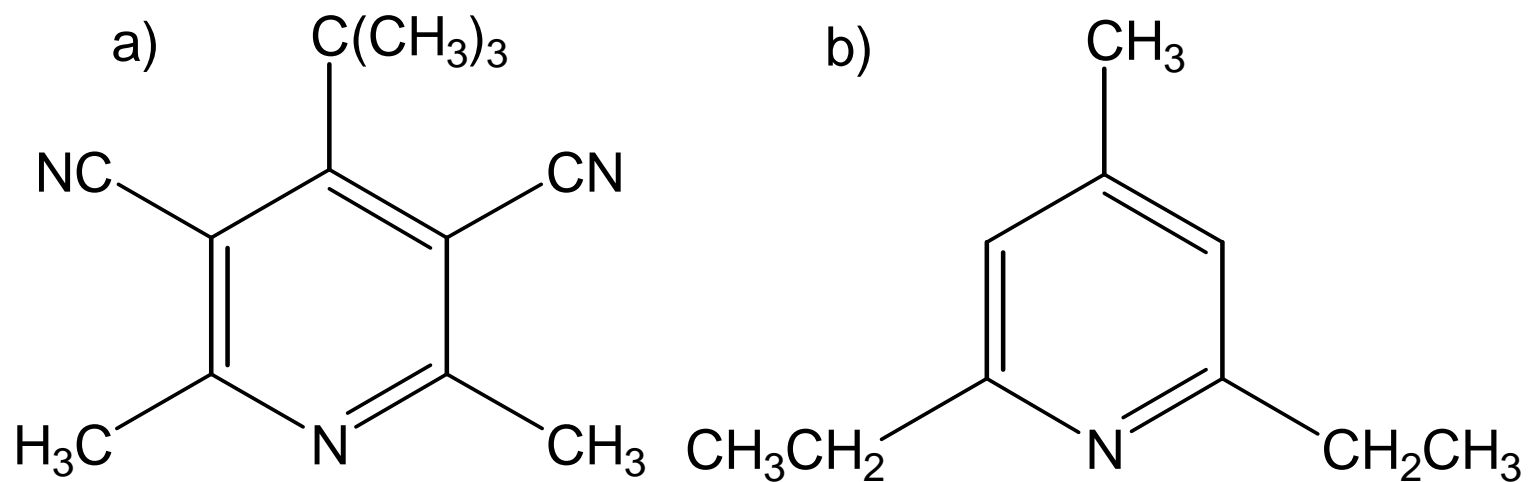
6. Předpovězte, do které polohy proběhne elektrofilní aromatická substituce indolu.

Řešení:

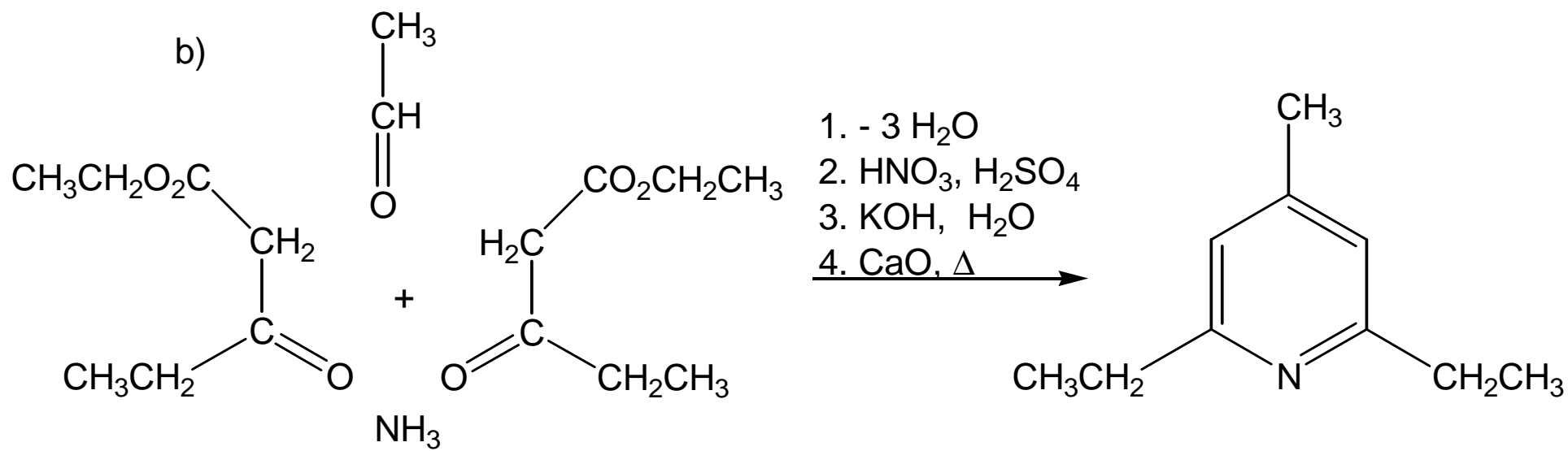
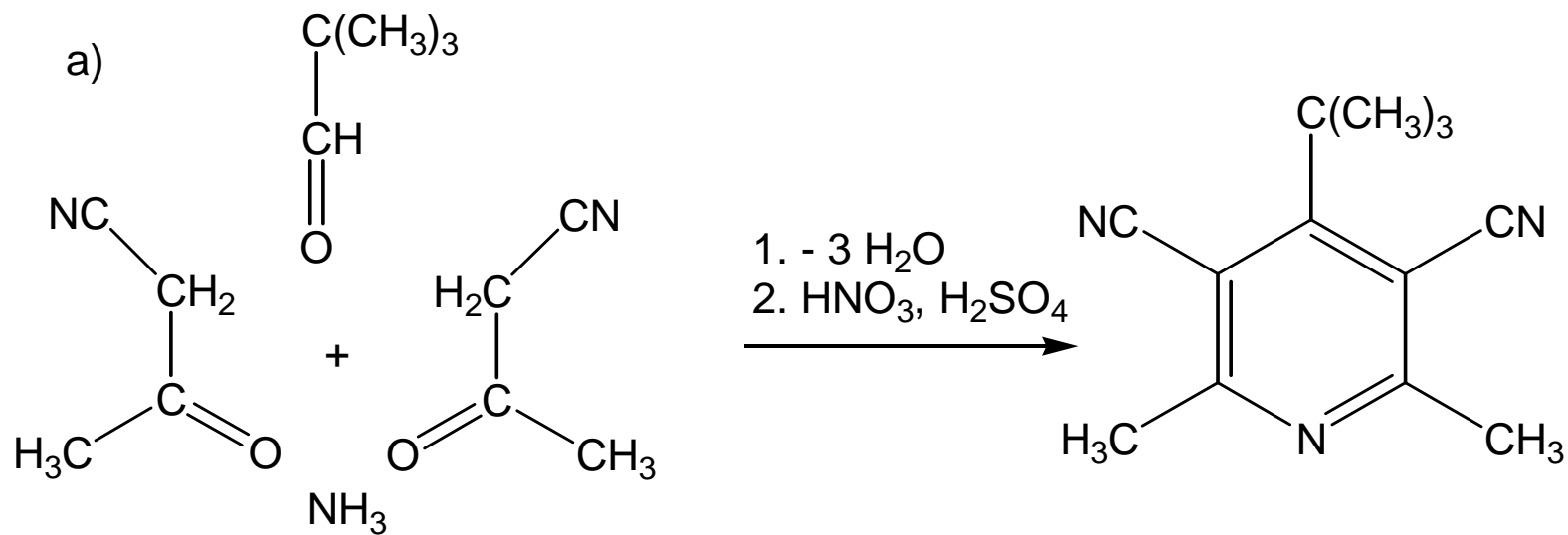


Pouze při substituce v poloze 3 vznikne iminová rezonanční forma bez narušení aromaticity benzenového jádra.

7. Jaké výchozí látky použijete při Hantzschově syntéze následujících pyridinů ?

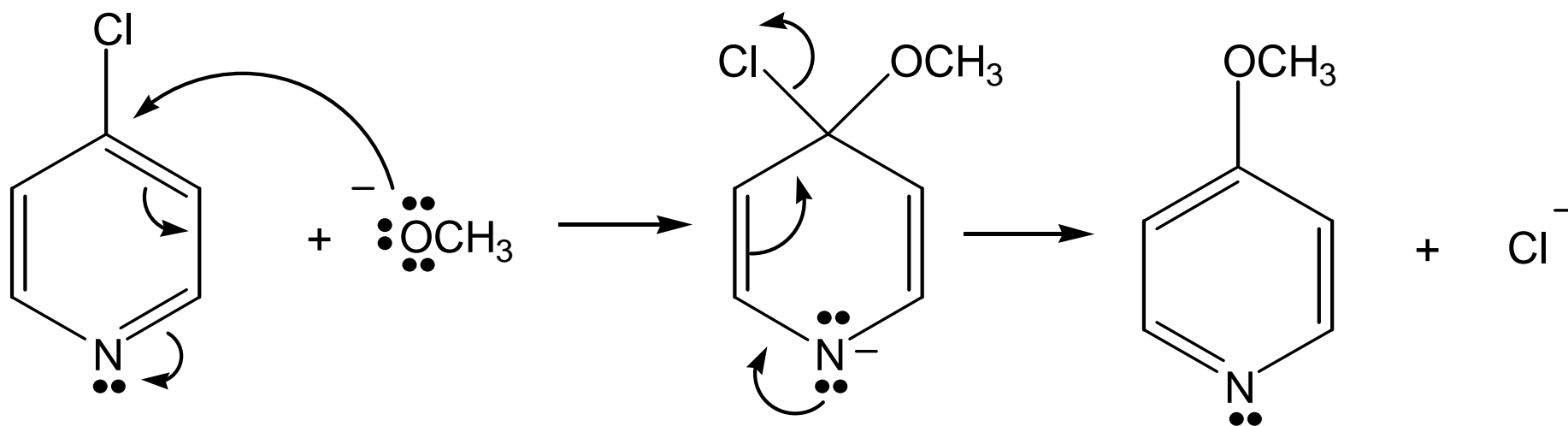


Řešení:



8. Navrhněte mechanismus reakce 4-chlorpyridinu s methoxidovým iontem.

Řešení:



9. Chinolin a isochinolin reagují s organokovovými činidly stejně jako pyridin. Napište produkty jejich reakce s 2-propenylmagnesiumbromidem (allylmagnesiumbromidem).

Řešení:

