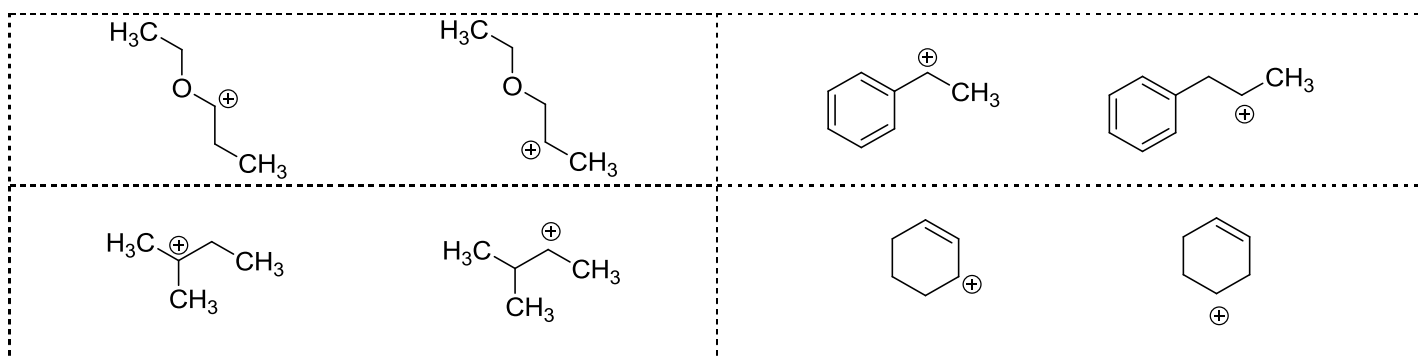
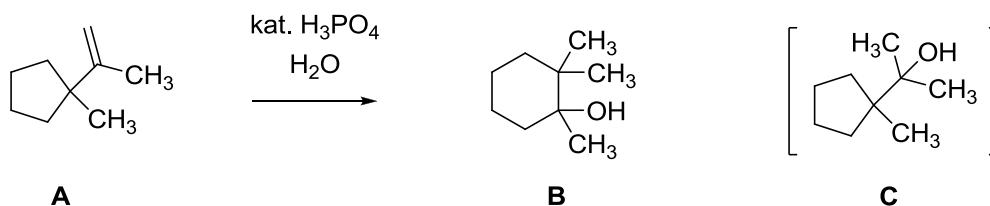


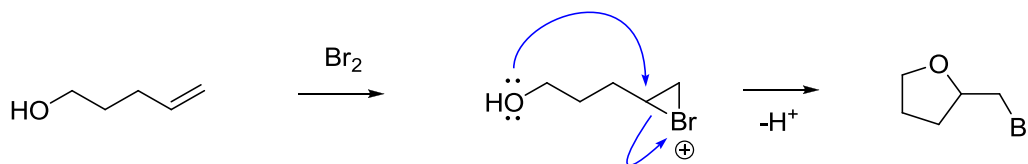
1. Ve dvojicích vyberte, který karbokation je stabilnější:



2. Za uvedených podmínek vzniká z výchozí látky **A** produkt **B**. Navrhněte mechanismus této reakce. Jaké podmínky by se daly použít, abychom dostali produkt **C**?



**Intramolekulární** reakce bývají velmi rychlé. Ve velké většině případů jsou rychlejší než reakce **intermolekulární**. V reakcích alkenů a alkinů se často můžeme setkat s tím, že karbokation nebo kationický tříčetný intermediát reaguje s nukleofilem, který pochází z té samé molekuly. Například:

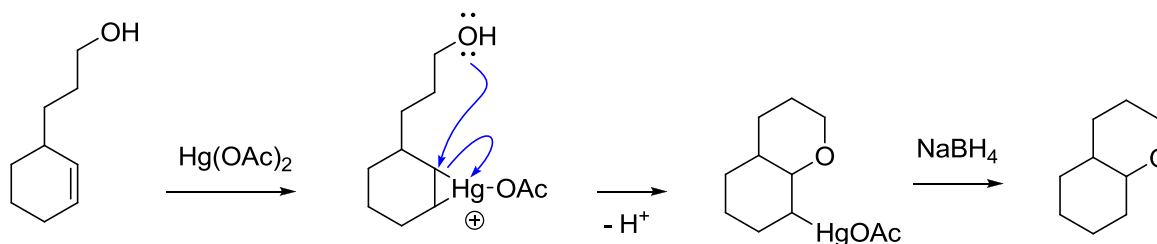


Vzniká pětičetný kruh, nukleofil atakuje více substituovanou pozici.

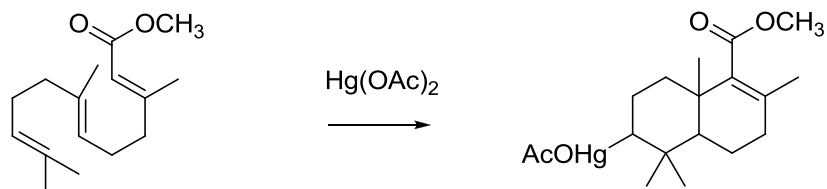
Rychlost cyklizace je závislá na tom, jak velký je kruh, který uzavíráme. Pěti- a šestičetné kruhy cyklizují velmi rychle – je v nich malé pnutí a pravděpodobnost přiblížení koncových atomů je poměrně velká. Tří- a čtyřčetné kruhy mají velké pnutí, přesto také mohou cyklizovat velmi rychle – díky tomu, jak jsou si koncové atomy blízko, je velká pravděpodobnost, že se zorientují tak, aby k cyklizaci došlo.

Z fyzikální chemie víme, že celková entropie neklesá. Pro přiblížení koncových atomů na vazebnou vzdálenost je potřeba lineární systém vhodně uspořádat. Uspořádání je entropicky nevýhodné, proto čím méně natočení vazeb je nutné k tomu, abychom dostali molekulu do vhodné konformace, tím (z hlediska entropie) lépe. Cyklizace malých kruhů je tím pádem entropicky nejvýhodnější (nebo nejméně nevýhodná) a to může přebít to, že vzniká napjatý systém. O tom, že reakce poběží, totiž rozhoduje Gibbsova energie, a ta má dvě složky – enthalpickou a entropickou:  $G = H - TS$ .

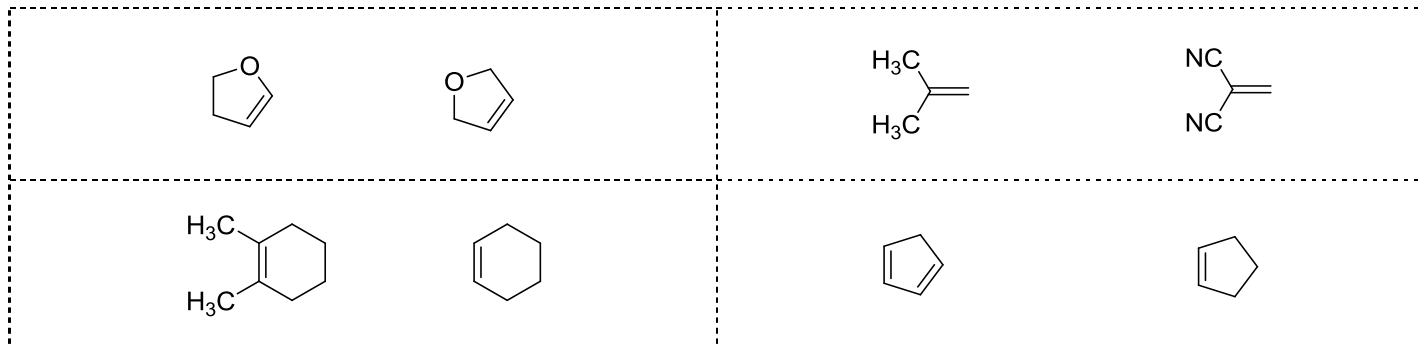
V dalším příkladu vidíme, že oba uhlíky merkuriniového intermediátu jsou stejně substituované. Přesto vznikne pouze jeden regioisomer: uzavírání šestičetného kruhu je mnohem rychlejší než sedmičetného.



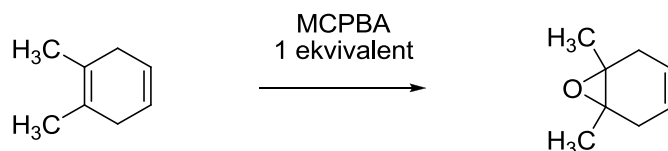
3. Navrhněte mechanismus této reakce:



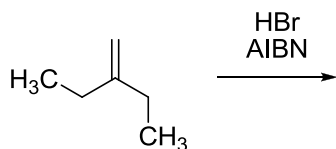
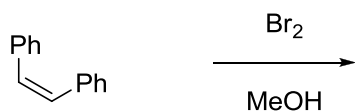
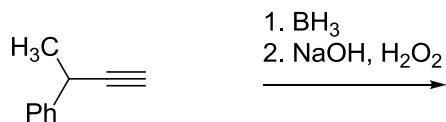
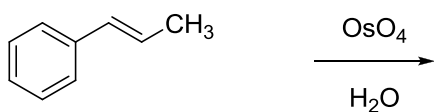
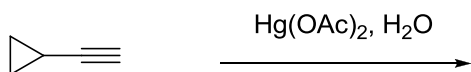
4. Ve dvojicích vyberte, který substrát bude rychleji reagovat s MCPBA (1 ekvivalent, stejné podmínky):



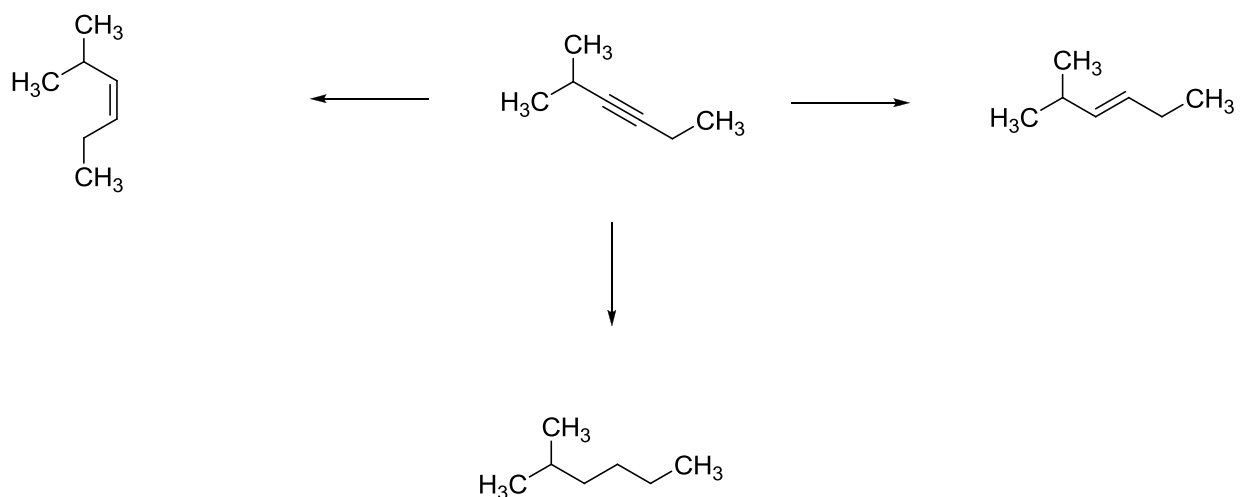
Rozdílná reaktivita násobných vazeb se projeví na selektivitě:



5. Napište očekávaný hlavní produkt reakce včetně stereochemie, je-li to třeba:



6. Navrhňte podmínky pro následující transformace:



7. Navrhňte syntézu:

