

Strukturne naloge

1.)

Spojina A z molekulsko formulo $C_{10}H_{20}O$ kaže zelo kompleksen 1H NMR spekter v območju kemijskega premika 1 do 4ppm. ^{13}C spekter (off - resonance proton decoupled) kaže 10 signalov v območju od 15 do 72ppm. Trije od teh so kvarteti, štirje so dubleti in trije so tripleti.

Pri segrevanju v prisotnosti H_2SO_4 se spojina A pretvori v izomerni spojini B in C, ki kažeta v 1H NMR spektru karakteristične signale v območju $\delta=5,5 - 6,2$ ppm.

Hidrogeniranje spojini B in C vodi do nastanka spojine D ($C_{10}H_{20}$), ki je substituiran cikloheksan. Spojina D ima ravnino simetrije. Pri redukciji spojine A z natrijem se razvija vodik.

Napišite strukture spojin A, B, C in D.

2.)

Spojina A ($C_{11}H_{16}O$) kaže v IR spektru vrh pri 1683 cm^{-1} . UV spekter ima adsorpcijska maksimuma pri 239nm (6500) in 320nm (75).

Pri reakciji z CH_3MgI se spojina A pretvori v alkohol B, ki se pri segrevanju v prisotnosti H_2SO_4 pretvori v spojino C ($C_{12}H_{18}$). UV spekter te spojine ima absorpcijski maksimum pri 283nm (16000). Dehidrogeniranje spojine C s selenom vodi do nastanka 1,3-dimetilnaftalena.

Določite strukture spojin A, B in C.

3.)

Spojina A, ki vsebuje dušik, je netopna v vodi, raztopini NaOH in HCl, topna pa je v vroči koncentrirani H_2SO_4 . Pri reakciji s kositrom v HCl ter nadaljni nevtralizaciji nastane spojina B, ki reagira z benzonsulfonil kloridom, pri čemer nastane spojina C, ki je topna v raztopini NaOH. Spojina A da po reakciji s cinkom in vročo raztopino NaOH spojino D, ki imata tališče pri $130^\circ C$ in kaže v IR spektru karakteristični signal pri 1600 cm^{-1} .

Spojina B kaže v 1H NMR spektru sledeče signale: $\delta=3,32$ (2H,s), $\delta=6,44$ (2H,m), $\delta=6,6$ (1H,m), $\delta=7,0$ (2H,m).

Določite strukture spojin A, B, C in D.

4.)

Spojina A $C_9H_{18}O$ kaže v IR spektru vrhove pri $3570, 1620, 800\text{ cm}^{-1}$. Oksidacija s kromovo kislino pod milimi pogoji vodi do nastanka ketona B, ki ima v IR spektru vrh pri 1700 cm^{-1} , v UV spektru pa $\lambda_{\max(EtOH)}=239$.

Ozonoliza spojine B pod oksidativnimi pogoji vodi do nastanka ketokislone C ($C_8H_{14}O_3$).

Reakcija spojine C s hipobromitom vodi do nastanka dikarboksilne kisline D ($C_7H_{12}O_4$). 1H NMR spekter spojine D kaže signale pri $\delta=1,1$ ppm, $\delta=2,2$ ppm in $\delta=10,8$ ppm, ki so integrirani z integrali 3:2:1.

Napišite strukture spojin A, B, C in D.

5.)

Naravna optično aktivna spojina A ($C_{10}H_{16}O$) kaže v IR spektru poleg ostalih tudi trakova pri 1682 in 1624 cm^{-1} ter ima v UV spektru absorpcijski maksimum $\lambda_{\max(EtOH)}=237\text{ nm}$. Ozonoliza spojine A vodi do nastanka optično aktivne spojine B, ki nima močne absorpcije v UV spektru in ima v IR spektru karakteristična trakova pri 1710 in 1726 cm^{-1} ter daje pozitiven test na aldehydno skupino.

Pri reakciji s $KMnO_4$ se spojina B pretvori v optično neaktivno spojino C z nevtralizacijskim ekvivalentom 73 ± 1 in optično neaktivno spojino D z nevtralizacijskim ekvivalentom 88 ± 1 . Spojina D kaže v 1H NMR spektru dubletni signal pri višjem polju in septetni signal pri nižjem polju. Pri segrevanju se kislina C pretvori v spojino E, ki kaže v IR spektru karakteristična signala pri 1855 in 1780 cm^{-1} .

Določite strukture spojin A, B, C, D in E, ter komentiraj navedene podatke.

6.)

Spojina A (C_6H_8) reagira z 2mol vodika v prisotnosti katalizatorja, nastane spojina B (C_6H_{12}). Spekter proton decoupled ^{13}C za spojino A kaže: 2 signala pri 26,0ppm kot triplet in pri 124,5ppm kot doblet. Napiši strukturi spojin A in B ter označi signale v ^{13}C NMR spektru.

7.)

Spojina A ($159 - 161^\circ C$) vsebuje Cl in je brez N in S. Netopna je v vodi, v razredčeni kislini, bazi, v mrzli koncentrirani H_2SO_4 . Topna je v kadeči H_2SO_4 , tako nastane spojina B. Spojina A ne daje oborine z vročo alkoholno raztopino $AgNO_3$. Pri reakciji s $KMnO_4$ se A počasi raztaplja, tako nastane spojina C. Nakisanje spojine C vodi do obarjanja spojine D ($T_f=138-139^\circ C$) in $M/N=157 \pm 1$.

1H NMR spekter spojine A ($CDCl_3$) kaže: 2,37 (3H,s), 7,0-7,35 (4H,m). IR za spojino D kaže vrh pri 1690 cm^{-1} .

Napiši strukture spojin A, B, C in D.

Za vas prepisala in zbrala ic3princz, morebitne napake prosim sporočite na

ic3princz@yahoo.com

Za napake ob prepisovanju se opravičujem.

8.)

Spojina A ($C_{11}H_{16}O$) je naravna spojina, ki se nahaja v različnih mint oljih. Spojina kaže sledeče spektroskopske lastnosti:

IR; 1717, 1640, 965 cm^{-1} UV; $\lambda_{max(EtOH)}=139nm$

1H NMR; poleg ostalih vrhov kaže tudi signale pri $\delta=6,5ppm$ (1H, m) in $\delta=6,8ppm$ (1H, q, $J=4,5Hz$). Po katalitskem hidrogeniranju se spojina A pretvori v spojino B ($C_{11}H_{20}O$). V IR spektru te spojine se pojavi signal pri $1740cm^{-1}$, v 1H NMR pa izgineta signala pri $\delta=6,5$ in $6,8ppm$. Oksidativna ozonoliza spojine A vodi do nastanka kisline C ($C_9H_{12}O_5$) in hlapne kisline D, ki ima nevtralizacijski ekvivalent 59 ± 1 . Kislina C pa da po reakciji z NaOI in nadaljnem nakisanju dikarboksilno kislino E ($C_8H_{12}O_6$). Reakcija E z alkoholno raztopino H_2O_2 vodi do nastanka butandiojske kisline kot edinega produkta. Kislina C se pri segrevanju s hidrazinom v prisotnosti baze pretvori v nonanojsko kislino.

Določite strukture spojin A, B, C, D in E ter napišite navedene reakcije.

9.)

Pri ekstrakciji listov so izolirali spojino A ($C_7H_6N_2O$), ki vsebuje eno N- CH_3 skupino. Spektroskopski podatki za spojino A so:

IR; 2200, 1670, 1605 cm^{-1} UV; $\lambda_{max(EtOH)}=206, 254$ in $306nm$

1H NMR; $\delta=3,57$ (3H, s), $\delta=6,55$ (1H, d, $J=9,5Hz$), $\delta=7,34$ (1H, dd, $J=9,5Hz, 3Hz$), $\delta=7,5$ (1H, d, $J=3Hz$)

Pri nakisanju s 57% H_2SO_4 se spojina A pretvori v spojino B ($C_7H_7NO_3$), ki kaže sledeče spektroskopske lastnosti:

IR; 3020, 1695, 1660, 1605 cm^{-1} UV; 206, 255, 306nm

Spojina B se po reakciji z diazometanom pretvori v spojino C ($C_8H_9NO_3$), ki kaže v IR spektru signale pri 1720, 1662, 1610 cm^{-1} .

Napišite strukturi spojin A, B in C.

Za vas prepisala in zbrala ic3princz, morebitne napake prosim sporočite na

ic3princz@yahoo.com

Za napake ob prepisovanju se opravičujem.

Cottonov efekt

- 1.) Določite konfiguracijo na kiralnem centru v (+)-3-metilcikloheksanonu na osnovi pozitivnega cottonovega efekta.
- 2.) Določite konfiguracijo (+)-trans-10-metil-2-dekalinona na osnovi pozitivnega Cottonovega efekta.
- 3.) Določite Cottonov efekt za cis in trans-2-metil-4-izopropilciklohesanon.

Reakcije na funkcionalne skupine

- 1.) Trdna vodotopna kislina ima nevtralizacijski ekvivalent 53 ± 1 . Pri temperaturi blizu tališča pride do dekarboksilacije pri čemer nastane nova kislina, ki ima nevtralizacijski ekvivalent 59 ± 1 .
- 2.) Spojina reagira z etilortoformiatom v prisotnosti kisline, pri čemer nastane derivat, ki ima strukturni element etiletra. Eden od možnih tipov spojin kaže v ^1H NMR spektru signal v območju $\delta=9-10\text{ppm}$, po reakciji z etilortoformiatom pa se ta signal pojavi pri $\delta \approx 5,0\text{ppm}$.
- 3.) Brezbarvna tekočina je topna v vodi in etru, ne vsebuje halogena, dušika ali žvepla. Reducira del raztopine KMnO_4 in razbarva raztopino broma v CCl_4 . Reagira z acetilkloridom, pri reakciji z natrijem pa se sprošča vodik.
- 4.) Spojina da pozitiven test na dušik in klor, je netopna v vodi in HCl , topna pa je v raztopini NaHCO_3 . Reagira z acetilkloridom, ne reagira pa z alkoholno raztopino AgNO_3 .
- 5.) Rahlo rumena nevtralna spojina, ki vsebuje C, H in O, reagira s kromovo(VI) kislino, pri čemer nastane zeleno obarvanje. Rumena spojina kaže v ^1H NMR spektru, poleg ostalih tudi signal (singlet) pri $9,0\text{ppm}$.
- 6.) Spojina daje z AgNO_3 takoj belo oborino.
- 7.) Spojina daje pozitivno reakcijo s KMnO_4 in z bromom v CCl_4 , ko pa dodamo acetilklorid nastane oborina.
- 8.) Alkohol, ki reagira z jodom.
- 9.) Spojina, ki vsebuje dušik je netopna v vodi, raztopini NaOH in HCl , topna pa je v vroči koncentrirani H_2SO_4 .
- 10.) Spojina je brezbarvna tekočina, ki se z vodo ne meša in je težja od vode. Pri segrevanju, ne pa tudi pri sobni temperaturi reagira tako z AgNO_3 v etanolu, kakor tudi z NaI v acetonu.
- 11.) Spojina je topna v vodi, da pozitiven test s bromom in pozitiven test s fenilhidrazinom, ne vsebuje $>\text{C}=\text{C}<$ vezi.
- 12.) Spojina da pozitiven test z acetilkloridom, negativen test s kromovo kislino in pozitiven Lucasov test.
- 13.) Nevtralna spojina reagira z fenilhidrazinom, pri čemer nastane produkt, ki se od pričakovanega razlikuje za molekulo etanola. To pomeni, da se pri kondenzaciji ne eliminira samo voda ampak tudi etanol.
- 14.) Bazična spojina ne reagira z benzensulfonilkloridom, s HNO_2 pa da odgovarjajoč derivat, ki kaže v IR spektru tudi signal pri cca 1550cm^{-1} .
- 15.) Kristalinična organska spojina da pozitiven test na dušik in brom, je netopna v etru, topna pa je v vodi, vodna raztopina je kislina.
- 16.) Spojina, ki vsebuje C, H, N in O je topna v razredčeni raztopini NaOH in razredčeni HCl , ni pa topna v raztopini NaHCO_3 .
- 17.) Spojina da negativne teste na prisotnost dušika, žvepla in halogenov. Je netopna v vodi, topna pa je v raztopini NaOH . Ne da obarvanosti z FeCl_3 in ne razbarva raztopine KMnO_4 .

Za vas prepisala in zbrala ic3princz, morebitne napake prosim sporočite na

ic3princz@yahoo.com

Za napake ob prepisovanju se opravičujem.

- 18.) Kislina A, ki vsebuje samo C, H in O, ima nevtralizacijski ekvivalent 103 ± 1 . Test s fenilhidrazinom je negativen. S H_2SO_4 se pretvodi v novo nastalo kislino B, ki razbarva raztopino $KMnO_4$ in broma in ima nevtralizacijski ekvivalent 87 ± 1 . Kislina A da jodoformsko reakcijo, novonastala kislina C pa ima nevtralizacijski ekvivalent 52 ± 1 . 1H NMR spekter spojine D (v $CDCl_3$) pa da vrhove: $\delta=1,90$ (3H, dd), $\delta=5,83$ (1H, dq), $\delta=7,1$ (1H, dq), $\delta=12,18$ (1H, s)
- 19.) Optično aktivna spojina $C_5H_{10}O$ je slabo topna v vodi. Topnost se ne poveča v raztopini NaOH ali HCl. Testi s fenilhidrazinom, Lucasovim reagentom in haloformski test so negativni. Reagira z acetilkloridom. Oksidacija s prebitno množino $KMnO_4$ vodi do nastanka kisline, ki ima nevtralizacijski ekvivalent 59 ± 1 . Pri segrevanju se odcepi CO_2 in nastane nova kislina, ki ima nevtralizacijski ekvivalent 73 ± 1 .
- 20.) Spojina A ne razbarva bromovice, z natrijem pa da spojino z molekulsko formulo $C_8H_7O_3Na$. Spojina ima nevtralizacijski ekvivalent 152. Spojina ni optično aktivna. Po intenzivni oksidaciji se pretvori v kislino $C_8H_6O_4$, ki ima nevtralizacijski ekvivalent 82 ± 1 . 1H NMR spekter te kisline kaže dva signala pri $\delta=8,08$ ppm (4H,s) in 11,0ppm (2H, širok singlet).
- 21.) Spojina vsebuje Cl, daje pozitiven test z alkoholno raztopino $AgNO_3$.
- 22.) Spojina vsebuje C, H, O, reagira z acetilkloridom ne pa z fenilhidrazinom.
- 23.) Nevtralna spojina vsebuje N, daje negativen test z acetilkloridom, s HNO_2 pa se pojavi obarvanje.
- 24.) Kristalinična organska spojina daje pozitiven test na N, S in Br, je netopna v etru, topna pa je v vodi: raztopina je kislina.
- 25.) Alkohol da pozitiven jodoformski in Lucasov test.
- 26.) Spojina je v vodi netopna in kaže v IR spektru močne vibracije pri 690 in 746cm^{-1} . Tvori oborino tako z 2,4-dinitrofenilhidrazinom, kot z jodom v prisotnosti NaOH, ne reagira pa s kromovo kislino pod milimi pogoji.
- 27.) Spojina, ki vsebuje C, H, O reagira z acetilkloridom, ne reagira pa s fenilhidrazinom. Reakcija z HIO_4 vodi do nastanka spojine, ki reagira s fenilhidrazinom, ne reagira pa z acetilkloridom.
- 28.) Spojina s formulo C_8H_7N se po katalitskem hidrogeniranju spremeni v spojino $C_8H_{11}N$.
- 29.) Spojina reagira s kromovo(VI) kislino in je topna v vodi.
- 30.) Spojina je topna v vodi, da pozitiven test z bromom in fenilhidrazinom.
- 31.) Spojina je netopna v vodi, 5% HCl, 5% NaOH in H_2SO_4 . Po reakciji z KCN in nadaljni reakciji z $AgNO_3$ nastane rumena oborina.
- 32.) Aromatska spojina je netopna v vodi, topna pa je v 5% NaOH. Ne reagira z bromom pri sobni temperaturi.

Za vas prepisala in zbrala ic3princz, morebitne napake prosim sporočite na
ic3princz@yahoo.com
Za napake ob prepisovanju se opravičujem.

Ločbene sheme

1.)

Cikloheksan	Cikloheksanol	Cikloheksanon
$T_v = 81^\circ\text{C}$	$T_v = 160\text{-}161^\circ\text{C}$	$T_v = 155\text{-}157^\circ\text{C}$
dobro topen v alkoholu in etru	topen v vodi in alkoholu	topen v alkoholu in etru
netopen v vodi	slabo topen v etru	slabo topen v vodi

2.)

Benzen	Benzaldehid	Acetofenon
$T_v = 80^\circ\text{C}$	$T_v = 179^\circ\text{C}$	$T_v = 202^\circ\text{C}$
topen v alkoholu, etru in CHCl_3	topen v alkoholu, etru in CHCl_3	topen v alkoholu, etru in CHCl_3
netopen v vodi	netopen v vodi	netopen v vodi

3.)

Anilin	Benzaldehid	Cikloheksanon
$T_v = 184^\circ\text{C}$	$T_v = 179^\circ\text{C}$	$T_v = 155^\circ\text{C}$
topen v alkoholu, etru in CHCl_3	topen v alkoholu, etru in CHCl_3	topen v alkoholu, etru in CHCl_3
slabo topen v vodi	netopen v vodi	netopen v vodi

4.)

Ocetna kislina	Butanol	Butilacetat
$T_v = 118^\circ\text{C}$	$T_v = 117^\circ\text{C}$	$T_v = 124^\circ\text{C}$
topna v vodi, alkoholu in etru	topen v alkoholu, etru	topen v alkoholu in etru
	slabo topen v vodi	zelo slabo topen v vodi

5.)

Cikloheksan	Cikloheksanol	Etilacetat
$T_v = 155^\circ\text{C}$	$T_v = 160^\circ\text{C}$	$T_v = 77^\circ\text{C}$
topen v alkoholu in etru	topen v vodi, alkoholu in etru	topen v alkoholu in etru
slabo topen v vodi		slabo topen v vodi

6.)

2-kloropropan	Propan-2-ol	Aceton
$T_v = 35^\circ\text{C}$	$T_v = 82^\circ\text{C}$	$T_v = 56^\circ\text{C}$
topen v alkoholu in etru	topen v vodi alkoholu in etru	topen v vodi, alkoholu in etru
zelo slabo topen v vodi		

7.)

Etandiol	Glikolaldehid	Glikolmonobutyleter
$T_v = 108 - 200^\circ\text{C}$	$T_i = 95 - 97^\circ\text{C}$	$T_v = 170^\circ\text{C}$
topen v vodi in alkoholu	topen v vodi in vročem alkoholu	topen v vodi, alkoholu in etru
netopen v etru	slabo topen v etru	

Za vas prepisala in zbrala ic3princz, morebitne napake prosim sporočite na
ic3princz@yahoo.com

Za napake ob prepisovanju se opravičujem.

8.)

Propanojska kislina	2-kloropropanojska kislina	Alanin
topna v vodi, alkoholu in etru	topna v vodi, alkoholu in etru	
		slabo topen v vodi in alkoholu netopen v etru

9.)

Antranilna kislina	Ocetna kislina	Salicilna kislina
$T_i = 145^\circ\text{C}$	$T_v = 118^\circ\text{C}$	$T_i = 155^\circ\text{C}$
topna v alkoholu, etru, CHCl_3	topna v vodi, alkoholu in etru	topna v alkoholi in etru
zelo slabo topna v vodi		netopna v vodi

10.)

Benzaldehid	Benzojska kislina	Fenol	Bifenil
-------------	-------------------	-------	---------

11.)

Etanojska kislina	Anilin	Acetanilid
$T_v = 118^\circ\text{C}$	$T_v = 184^\circ\text{C}$	
	topen v alkoholu, etru in CHCl_3	
	slabo topen v vodi	

12.)

Anilin	Ocetna kislina	Benzaldehid
$T_v = 184^\circ\text{C}$	$T_v = 118^\circ\text{C}$	$T_v = 179^\circ\text{C}$
topen v alkoholu, etru in CHCl_3	topna v vodi, alkoholu in etru	topen v alkoholu, etru in CHCl_3
slabo topen v vodi		netopen v vodi

Za vas prepisala in zbrala ic3princz, morebitne napake prosim sporočite na
ic3princz@yahoo.com
Za napake ob prepisovanju se opravičujem.