

Strukturne naloge

1.)

Spojina A z molekulske formule $C_{10}H_{20}O$ 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 spojin 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 absorpcijska 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, raztopina 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 braztopino NaOH spojino D, ki im 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 absorbcije 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.

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; $\lambda_{\text{max(EtOH)}}=139\text{nm}$

^1H NMR; poleg ostalih vrhov kaže tudi signale pri $\delta=6,5\text{ppm}$ (1H, m) in $\delta=6,8\text{ppm}$ (1H, q, $J=4,5\text{Hz}$). Po katalitskem hidrogeniranju se spojina A pretvori v spojino B ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$). V IR spektru te spojine se pojavi signal pri 1740cm^{-1} , v ^1H NMR pa izgineta signala pri $\delta=6,5$ in $6,8\text{ppm}$. Oksidativna ozonoliza spojine A vodi do nastanka kisline C ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$) in hlapne kisline D, ki ima nevtralizacijski ekvivalent 59 ± 1 . Kislina C pa da po reakciji z NaOH in nadaljnem nakisanju dikarboksilno kislino E ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$). 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 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$), ki vsebuje eno N- CH_3 skupino. Spektroskopski podatki za spojino A so:

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

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

Pri nakisanju s 57% H_2SO_4 se spojina A pretvori v spojino B ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$), ki kaže sledeče spektroskopske lastnosti:

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

Spojina B se po reakciji z diazometanom pretvori v spojino C ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$), ki kaže v IR spektru signale pri 1720, 1662, 1610cm^{-1} .

Napišite strukturi spojin A, B in C.

10)

Spojina A ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$) kaže v IR spektru karakteristične vibracije pri 3570, 1620 in 800cm^{-1} . Mila oksidacija s kromovo kislino vodi do nastanka ketona B, ki kaže v IR spektru karakteristično vibracijo pri 1680cm^{-1} .

Ozonoliza vodi do nastanka ketokisline C ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$). Spojina C pa se po reakciji s HOBr pretvori v dikarboksilno kislino D ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$). ^1H NMR spekter spojine D kaže naslednje signale: $\delta = 1,1$ (s, 3H), 2,2 (s, 2H) in 10,8 ppm (s, 1H). Določite strukturo spojin A, B, C in D.

11)

Kislina A, ki vsebuje samo ogljik, vodik in kisik ima nevtralizacijski ekvivalent 103 ± 1 . Test s fenilhidrazinom je negativen. S H_2SO_4 se pretvori v novo kislino B, ki razbarva raztopino permanganata in broma in ima nevtralizacijski ekvivalent 87 ± 1 . Kislina A da jodoformsko reakcijo, novo nastala kislina C pa ima nevtralizacijski ekvivalent 52 ± 1 .

^1H NMR spekter spojine B (v CDCl_3):

$\delta = 1,90$ (3H, dd)

$\delta = 5,83$ (1H, dq)

$\delta = 7,10$ (1H, dq)

$\delta = 12,18$ (1H, s)

12)

Optično aktivna spojina $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ je slabo topna v vodi. Topnost se ne poveča v raztopini NaOH ali HCl. Testi fenilhidrazinom, Lucasovim reagentom in haloformski testi so negativni. Reagira z acetil kloridom. 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 .

13)

Spojina A ne razbarva bromovice, z natrijem pa da spojino z molekulsko formulo $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Na}$. Spojina ima nevtralizacijski ekvivalent 152. Spojina ni optično aktivna, po intenzivni oksidaciji pa se pretvori v kislino $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, ki ima nevtralizacijski ekvivalent 82 ± 2 . ^1H NMR spekter te kisline kaže dva signala pri: $\delta = 8,08$ (4H, s) in 11,0 ppm (2H, širok singlet).

14)

Organska kislina A ima nevtralizacijski ekvivalent 151 ± 2 . Pri reakciji v hladnem z acetil kloridom se spojina A pretvori v B, ki ima nevtralizacijski ekvivalent 193 ± 2 . Pri pazljivi oksidaciji z mrzlo raztopino KMnO_4 se spojina A pretvori v kislino C z nevtralizacijskim ekvivalentom 149 ± 2 . Spojina C tvori derivat s fenilhidrazinom. Oksidacija spojin A, B in C pod ostrimi pogoji vodi do nastanka kisline D z nevtralizacijskim ekvivalentom 82 ± 1 .

^1H NMR spekter A v _____ kaže poleg šibkega singleta izmenljivega z D_2O in integralom 2 še singlet pri 4,85ppm (2H) multiplet pri 7,27 (2H); 7,44 (dt, $J=1,5\text{Hz}; 7,4\text{ Hz}; 1\text{H}$). 8,07 (dd; $J=1,5\text{Hz}; 8,8\text{Hz}; 1\text{H}$) IR spekter A kaže močno vibracijo pri 1706cm^{-1} in v območju med $3333\text{-}240\text{cm}^{-1}$.

določite strukturo spojin A, B, C in D