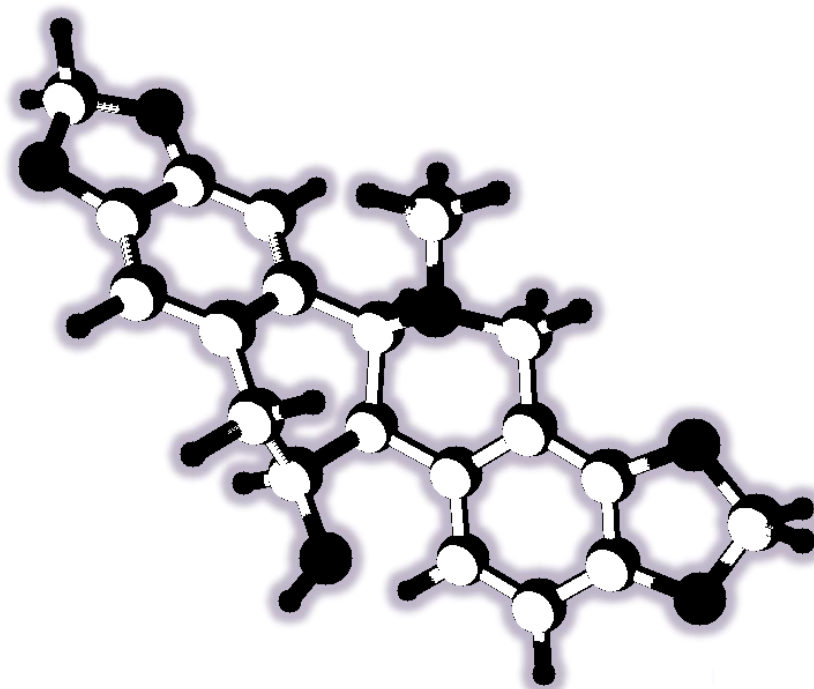


CHEMIA ORGANICZNA

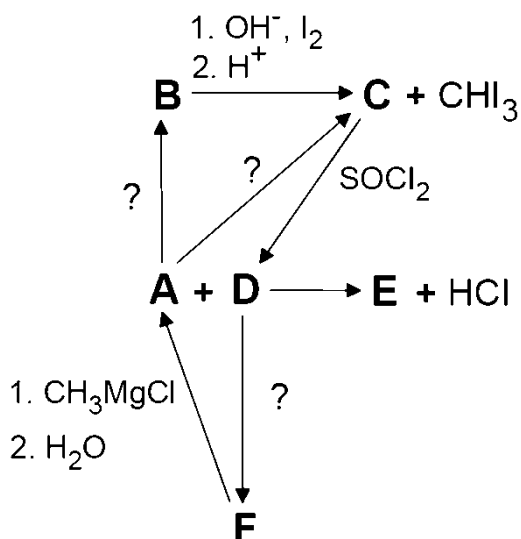


METODY SPEKTROSKOPOWE

Etap 0. i 1.

ZADANIE 1.

Analiza spektralna IR, spektroskopia masowa



Współczesna organiczna analiza jakościowa w coraz mniejszym stopniu korzysta z prób klasycznych (chemicznych). Do określania struktury związków stosuje się widma spektroskopowe takie jak: widma absorpcyjne w zakresie promieniowania widzialnego i nadfioletowego (w skrócie UV-Vis), widma absorpcyjne w zakresie promieniowania podczerwonego (IR), spektrometrię masową (MS) oraz widma magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR i inne). Poniższe zadanie stanowi przykład wykorzystania niektórych danych IR i MS do jednoznacznego przypisania struktur związkom organicznym (w powiązaniu z przesłankami chemicznymi). Podaj wzory strukturalne związków **A** – **F** oraz zaproponuj warunki reakcji w miejscach oznaczonych „?” mając do dyspo-

zycji następujące dane spektroskopowe:

Związek	Najbardziej charakterystyczne pasma IR (w cm^{-1})
A	1090; 3200–3400
B	1715
C	1725; 2500–3300
D	1800
F	1725; 2715; 2820

MS związku **E**:

- 130 – pamo macierzyste (molekularne, odpowiadające masie molowej, o bardzo małej intensywności).
- 45, 57, 73 – inne pasma o dużej intensywności. Dokładniejsza charakterystyka rozkładu pasm wyklucza obecność siarki oraz fluorowców.

ZADANIE 2.**Identyfikacja związków organicznych na podstawie widm spektroskopowych.**

Związek **A** charakteryzuje się następującym widmem ^1H NMR:

- $\delta_{A1} = 1,05$ ppm, tryplet, względna intensywność 3;
- $\delta_{A2} = 2,4$ ppm, kwartet, względna intensywność 2;
- $\delta_{A3} = 7,0$ ppm, singlet, względna intensywność 5.

Widmo ^1H NMR związku **B** zawiera dwie grupy sygnałów:

- $\delta_{B1} = 7,3 - 8,3$ ppm, multiplet*, względna intensywność 5;
- $\delta_{B2} = 10,6$ ppm, singlet, względna intensywność 1. Po dodaniu D_2O do rozpuszczalnika, w którym wykonuje się widmo, sygnał δ_{B2} zanika.

Na widmach w podczerwieni zasadnicze różnice pomiędzy tymi związkami występują w zakresie ok. 1700 cm^{-1} oraz $2500 - 3200\text{ cm}^{-1}$. W widmie związku **B** przy 1700 cm^{-1} obserwuje się bardzo intensywne pasmo, które nie występuje w widmie związku **A**. Dla związku **B** w szerokim zakresie $2500 - 3200\text{ cm}^{-1}$ pojawiają się pasma o dużej intensywności, podczas gdy w widmie związku **A** występuje tylko kilka wąskich pasm w zakresie $2800 - 3100\text{ cm}^{-1}$ o średniej intensywności.

Wiedząc, że związek **B** otrzymano w wyniku pojedynczej reakcji ze związku **A** podaj:

- wzory strukturalne związków **A** i **B**;
- warunki, w jakich można wykonać tę reakcję;
- interpretację obu widm ^1H NMR.

* Za multiplet uznajemy sygnał, którego kształt trudno jest rozpoznać z uwagi na zbyt małą rozdzielczość aparatu, albo pochodzący z nałożenia się dwu lub więcej sygnałów od nierównocennych (ale mających zbliżone wartości przesunięć chemicznych) protonów.

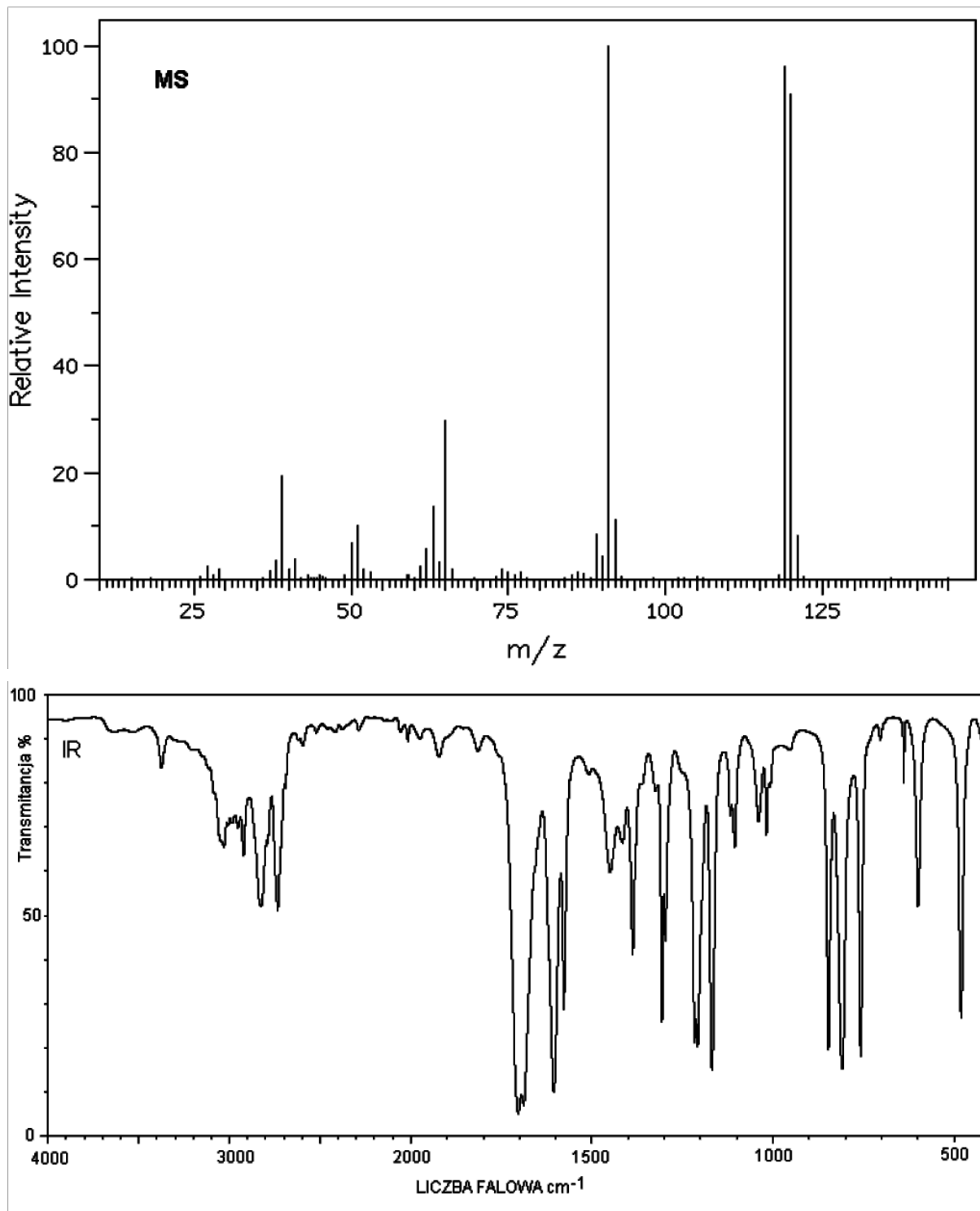
ZADANIE 3.**Wykorzystanie widm spektroskopowych do identyfikacji związków organicznych**

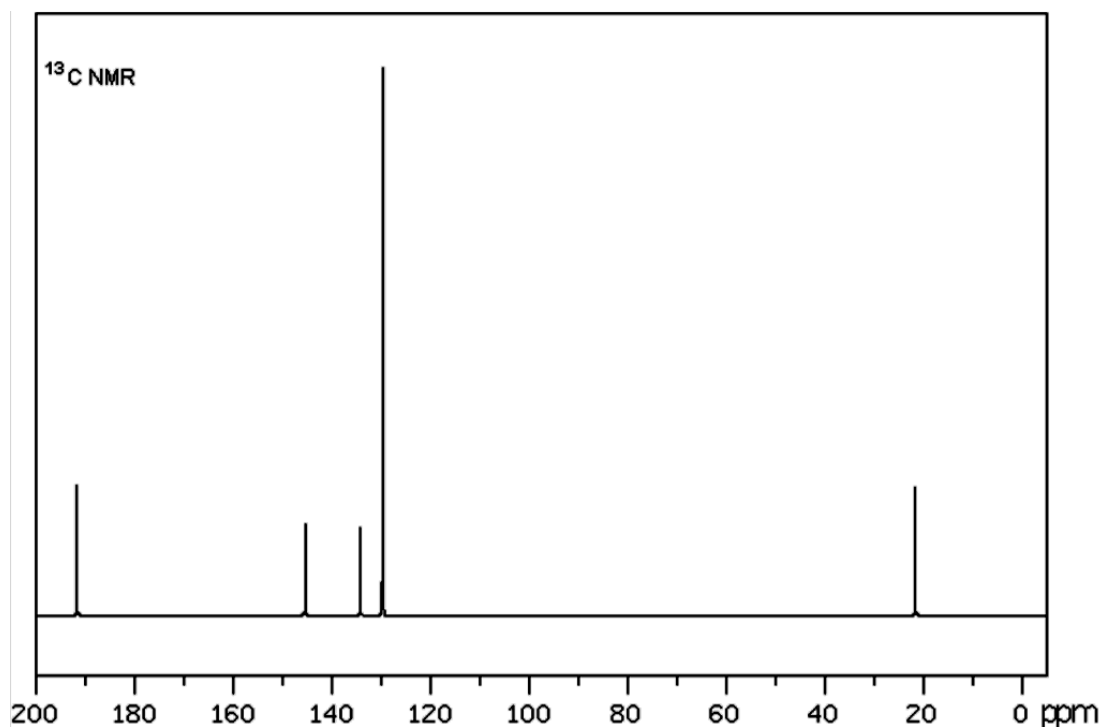
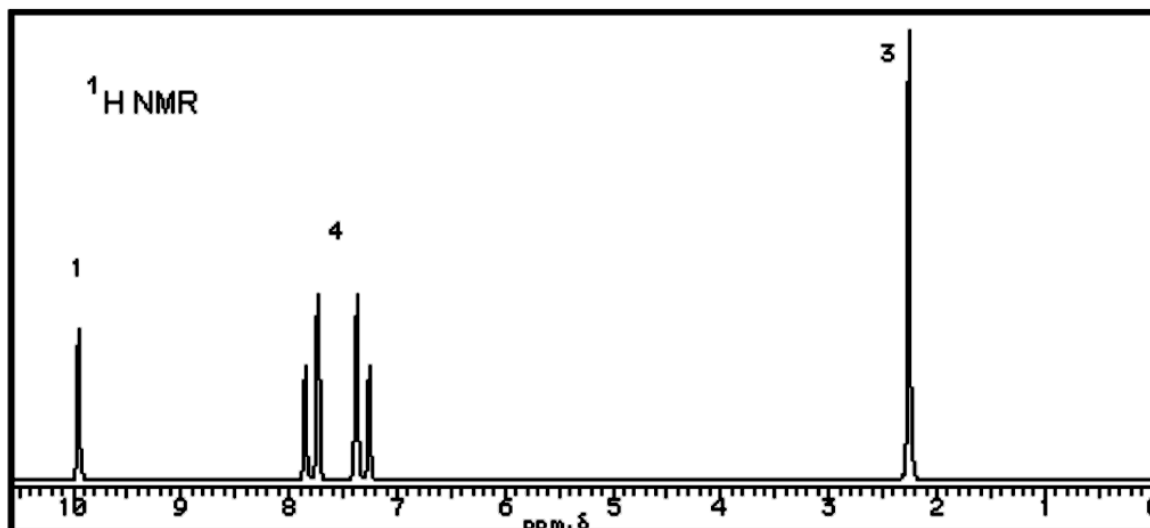
Widmo ^1H NMR związku **A** wykazuje obecność trzech sygnałów: $\delta = 3,5$ ppm (singlet), $\delta = 7,2$ ppm (singlet) i $\delta = 11,9$ ppm (singlet) o względnej intensywności odpowiednio: 2 : 5 : 1. Widmo IR (w podczerwieni) tego związku zawiera między innymi intensywne pasma przy 1710 cm^{-1} oraz w zakresie $2500 - 3200\text{ cm}^{-1}$. W wyniku reakcji tego związku z nadmiarem bezwodnego etanolu w obecności katalitycznych ilości kwasu siarkowego(VI) tworzy się związek **B**, przy czym notuje się zużycie etanolu i związku **A** w równych proporcjach molowych. Analiza elementarna próbki 10 mg związku **B** wykazała tworzenie się 6,58 mg H_2O oraz 26,80 mg CO_2 jako jedynych produktów spalania. W widmie IR związku **B** nie obserwuje się szerokiego pasma w zakresie $2500 - 3200\text{ cm}^{-1}$, natomiast jest obecne pasmo przy 1735 cm^{-1} .

Polecenie: Podać wzory strukturalne związków **A** i **B**, oraz naszkicować widmo ^1H NMR związku **B**.

ZADANIE 4.**Wykorzystanie widm spektroskopowych do określania budowy związków organicznych**

Związek **X**, którego podstawowe widma spektroskopowe (widmo mas – MS, w poczerwieni – IR, ^1H NMR i ^{13}C NMR) przedstawione są poniżej wykazuje następujący skład pierwiastkowy: 80% C, 6,7% H i 13,3% O.



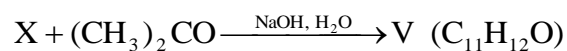
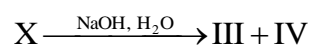
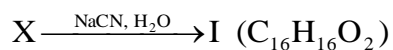


Uwagi do widm:

Widmo w poczerwieni – film cieczy. W widmie ^1H NMR cyfry oznaczają względną intensywność poszczególnych grup sygnałów. Widmo ^{13}C NMR zostało wykonane przy jednoczesnym odprężeniu od sprzężeń z protonami (jest to standardowy sposób otrzymywania widm węglowego rezonansu magnetycznego), dlatego poszczególne sygnały są singletami. Intensywność sygnałów nie wykazuje proporcjonalności do liczby atomów węgla odpowiadających danemu sygnałowi.

Na podstawie powyższych danych zidentyfikuj związek **X**. W widmie ^1H NMR przypisz wszystkie sygnały odpowiednim atomom wodoru

Związek **X** może być wykorzystany jako substrat do wielu syntez. Podaj wzory strukturalne produktów (I – V) następujących reakcji tego związku:



ZADANIE 5.

Analiza spektralna

Współczesna organiczna analiza jakościowa w coraz mniejszym stopniu korzysta z prób klasycznych (chemicznych). Do określania struktury związków stosuje się widma spektroskopowe takie jak: widma absorpcyjne w zakresie promieniowania widzialnego i nadfioletowego (w skrócie UV-Vis), widma absorpcyjne w zakresie promieniowania podczerwonego (IR), spektrometrię masową (MS) oraz widma magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR i inne). Poniższe zadanie stanowi przykład wykorzystania niektórych danych spektroskopowych do jednoznacznego przypisania struktur związkom organicznym.

Podaj wzory strukturalne związków **A** – **F**, wiedząc że są one izomerami zawierającymi tylko węgiel, wodór i tlen, oraz mając do dyspozycji następujące dane spektroskopowe:

Związek	Wybrane, charakterystyczne pasma IR [cm^{-1}]	^1H NMR: δ [ppm] ^a (intensywność względna, multipletowość sygnału)	Pasmo macierzyste w MS (odpowiadające masie cząsteczkowej)
A	1715	1,05 (3, tryplet); 2,05 (3, singlet); 2,4 (2, kwartet).	
B	1725; 2700 – 2900	1,0 (3, tryplet); 1,7 (2, m ^b); 2,4 (2, m); 9,75 (1, tryplet).	
C		dwa sygnały o stosunku intensywności 1:1, $\delta = 1,9$ i $3,6$	72
D	1640	1,3 (3, tryplet); 3,8 (2, kwartet); 4 – 4,2 (2, m); 6,5 (1, d-d ^c).	
E	1725; 2700 – 2900	1,1 (6, dublet); 2,6 (1, m); 9,5 (1, dublet).	
F	1640; 3330 (szerokie)	1,5 (3, dublet); 2,5 ^d (1); 4,6 (1, m); 5,2 (2, m); 6,0 (1, m).	

^a wobec wzorca wewnętrznego TMS (tetrametylosilan), dla którego $\delta = 0$ ppm.

^b m – sygnał złożony (multiplet).

^c d-d - dublet dubletów (cztery składowe).

^d podane przesunięcie chemiczne dotyczy widma wykonanego w CDCl_3 , wartość ta zależy od użytego rozpuszczalnika, i co więcej, na widmie wykonanym w obecności D_2O sygnał ten zanika.

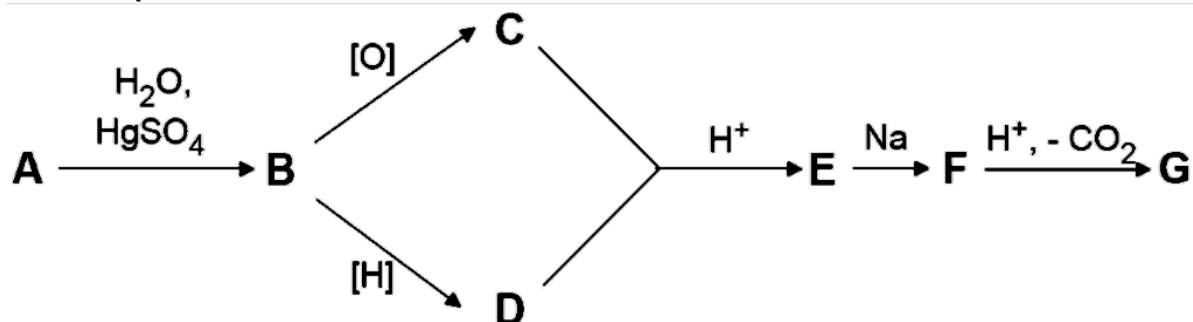
ZADANIE 6.**Analiza produktów reakcji Williamsona**

Roztargniony eksperymentator przeprowadził cztery syntezy różnych eterów stosując w tym celu metodę Williamsona. Kolby zawierające produkty reakcji podpisał kolejno 1, 2, 3 i 4. Niestety eksperymentator zapomniał zanotować nazwy związków, które udało mu się otrzymać. Przeglądając odczynniki na stole laboratoryjnym stwierdził, że w trakcie syntez mógł, (ale NIE musiał) korzystać z następujących związków: bromometan, bromoetan, chlorek *tert*-butylu (2-chloro-2-metylopropan), chlorek *izo*-propylu (2-chloropropan), chlorobenzen oraz etanolan sodu, metanolan sodu, *tert*-butanolan sodu, *izo*-propanolan sodu, fenolan sodu. Wykonał zatem widma ^1H NMR związków z kolb 1, 2, 3 i 4 co pozwoliło mu jednoznacznie stwierdzić, jakie etery udało mu się zsyntetyzować. W tabeli umieszczone są dane spektralne, jakie eksperymentator odczytał z widm NMR.

Polecenia:

Biorąc pod uwagę dostępne reagenty i widma NMR narysuj uproszczone wzory strukturalne i podaj nazwy eterów z kolb 1 – 4. Napisz równania reakcji otrzymywania tych eterów. W przypadku eterów niesymetrycznych pokaż dwie (teoretycznie) możliwe drogi syntezy, wskazując korzystniejszą z nich (należy uwzględnić tylko r. Williamsona). Wybór korzystniejszej drogi krótko uzasadnij.

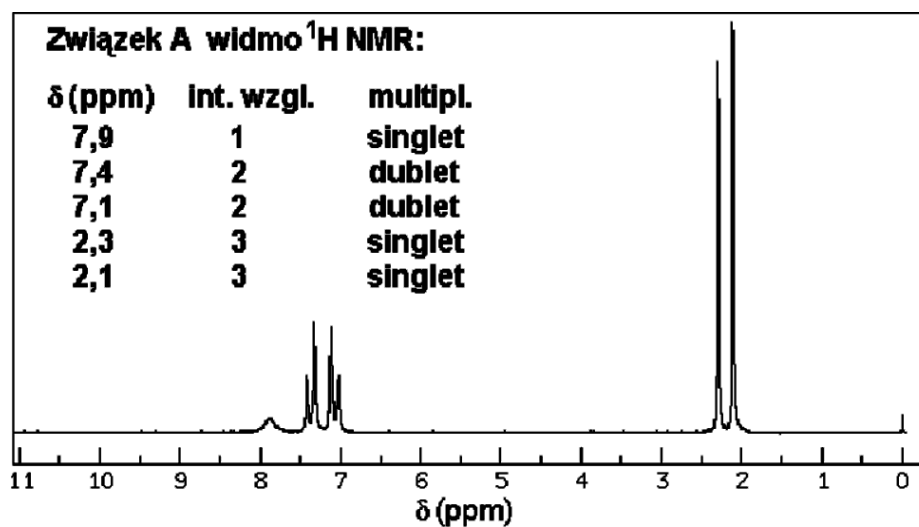
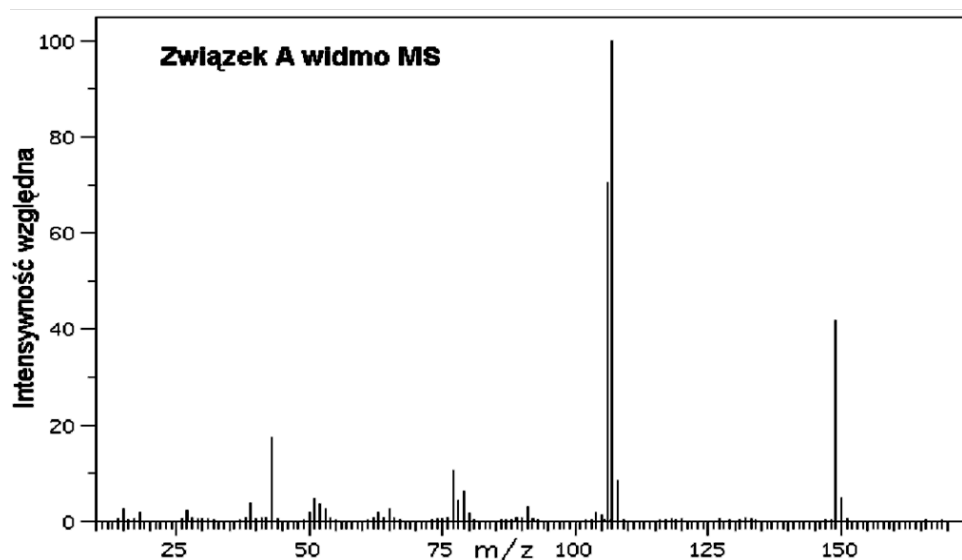
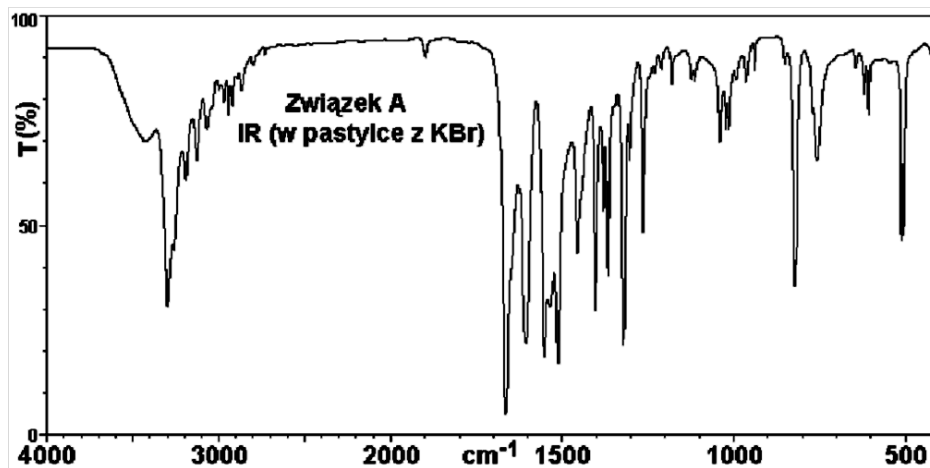
Nr kolby	Przesunięcie chemiczne δ [ppm]	Multipletowość	Integracja
1	1,1	tryplet	3
	3,4	kwartet	2
2	0,9	dublet	6
	3,2	singlet	3
	4,0	septet	1
3	1,2	singlet	3
	3,2	singlet	1
4	3,7	singlet	3
	7,2	multiplet	5

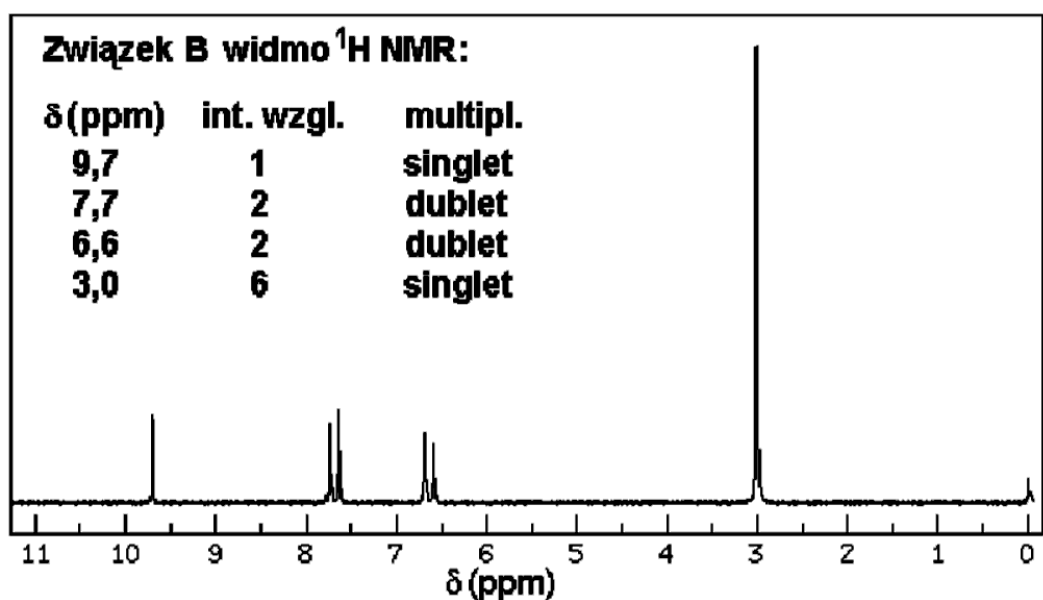
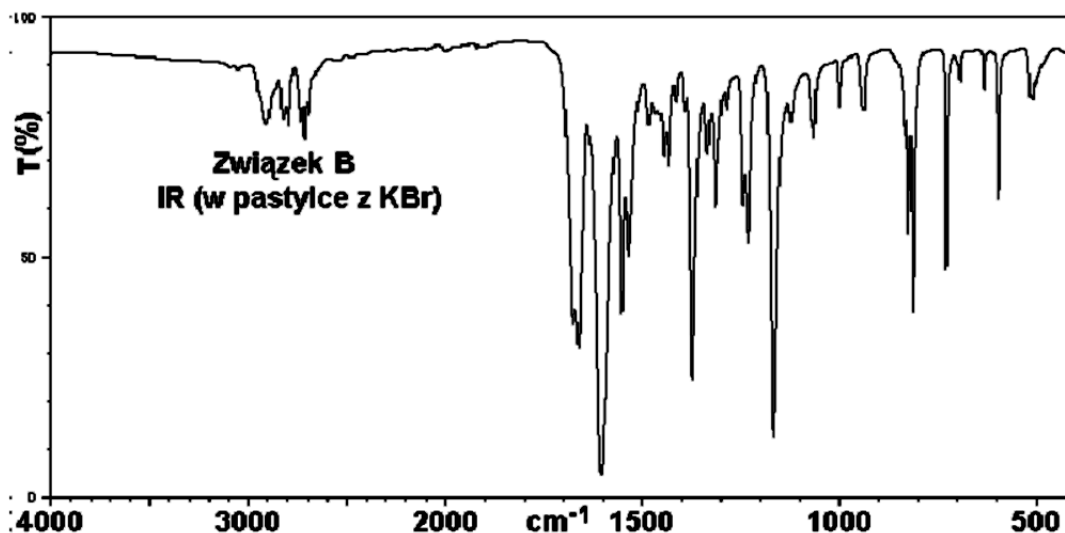
ZADANIE 7.**Analiza spektralna ^1H NMR**

Analizując powyższy ciąg reakcji podaj wzory substancji A – G, wiedząc że związki A i G w widmach ^1H NMR wykazują tylko pojedyncze sygnały (w postaci singletu, $\delta = 2,4$ ppm dla związku A oraz $\delta = 2,1$ ppm dla związku G). Czy przejście $\text{F} \rightarrow \text{G}$ ma sens ekonomiczny? Jakie znaczenie w syntezie organicznej ma związek F?

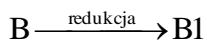
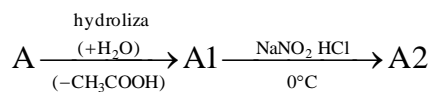
ZADANIE 8.**Zastosowanie spektroskopii do określania struktury związków organicznych**

Związki **A** i **B** są izomerami o następującym składzie pierwiastkowym: C – 72,45%, H – 7,43%, N – 9,39%, O – 10,73%. Widma IR, MS i ^1H NMR związku **A** oraz widma IR i ^1H NMR związku **B** są przedstawione poniżej:

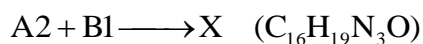




Związki te poddano reakcjom opisanym schematami:



Następnie przeprowadzono niżej przedstawione reakcje:

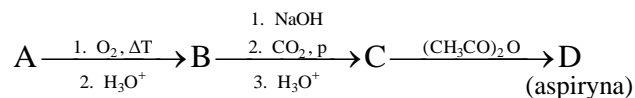


Polecenia:

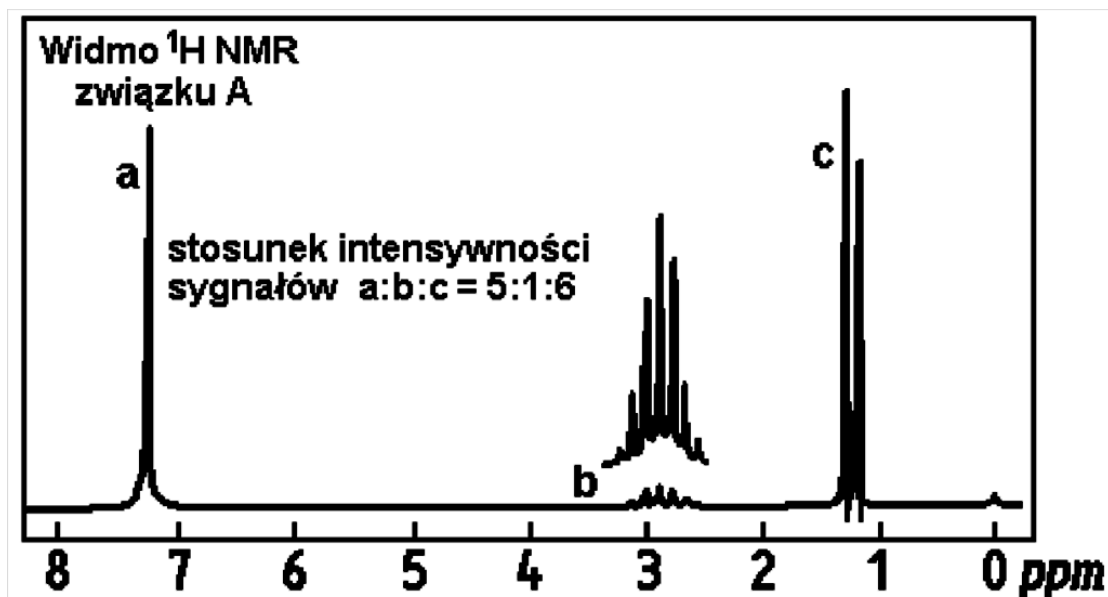
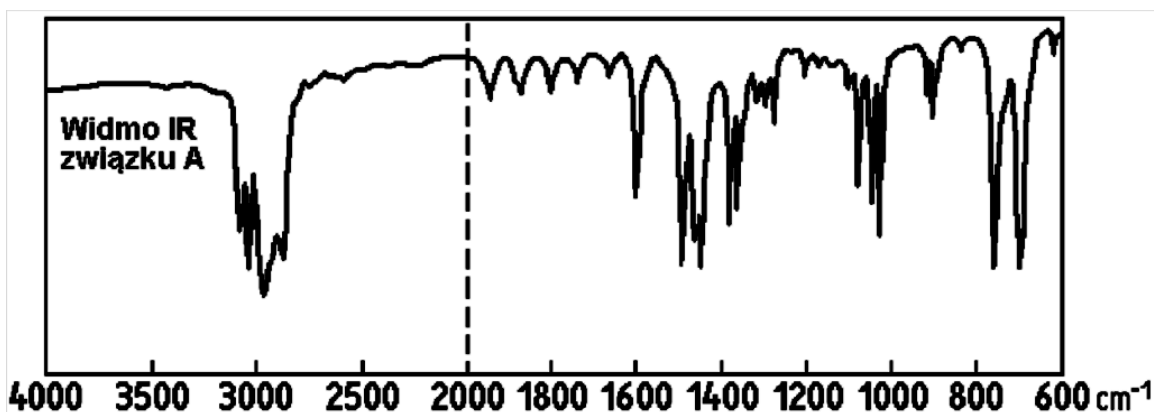
- Ustal budowę związków **A** i **B**.
- Podaj wzory strukturalne związków: **A**, **B**, **A1**, **A2**, **B1**, **B2**, **B3**, **X** i **Y**.

ZADANIE 9.**Synteza związków fizjologicznie czynnych**

Jedną z opłacalnych metod przemysłowego otrzymywania związku **B** jest działanie tlenem z powietrza w wysokiej temperaturze na związek **A** i następnie rozkład produktu przejściowego pod działaniem kwasu. Związek **B** znajduje duże zastosowanie w przemyśle chemicznym, między innymi do syntezy leków. Podany poniżej ciąg reakcji stanowi przykład takiego wykorzystania związku **B**:

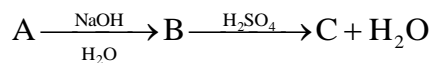


Polecenie: Podaj wzory strukturalne związków **A – D**. Widma IR (film cieczy) i ^1H NMR (w CDCl_3 z TMS jako wzorcem wewnętrznym) związku **A** pokazane są poniżej:

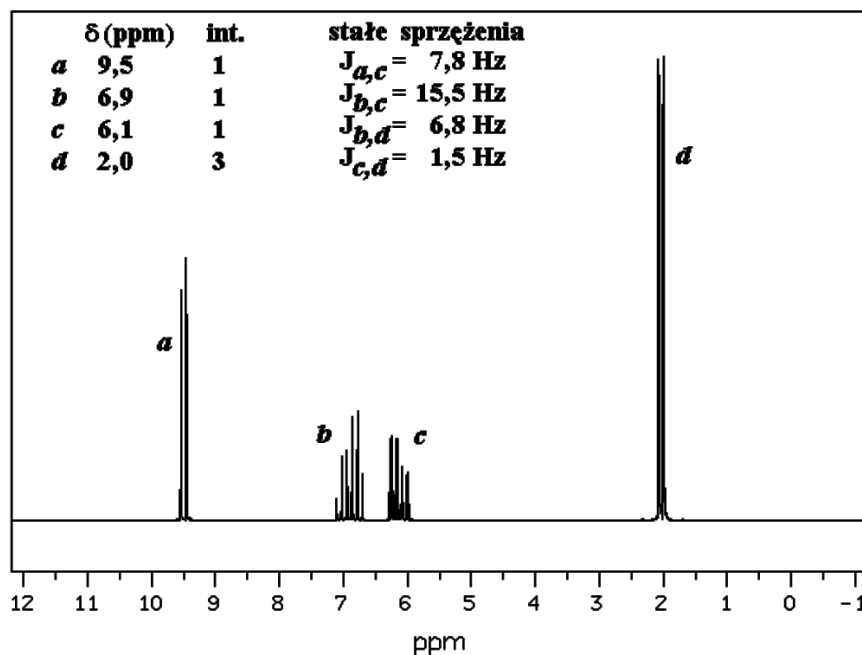
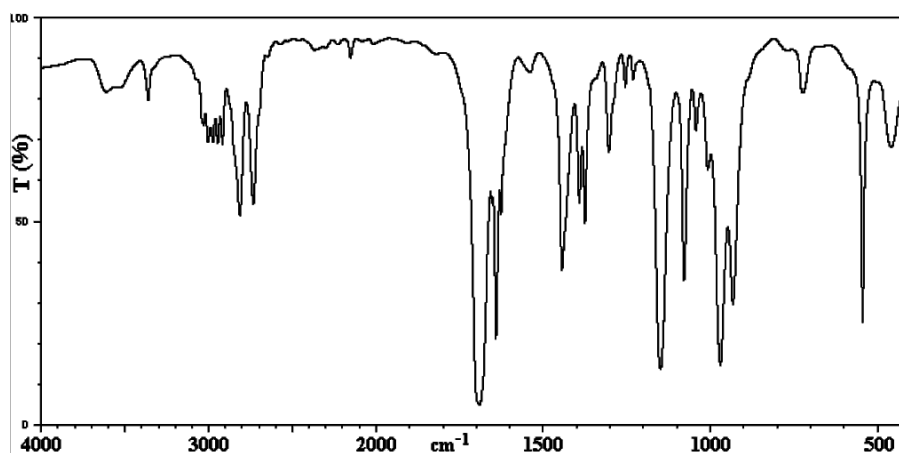


ZADANIE 10.**Synteza organiczna**

Związek **C**, którego widma IR i ^1H NMR są przedstawione poniżej można otrzymać ze związku **A** w wyniku następujących reakcji:



Związki **A** – **C** zawierają tylko węgiel, wodór i tlen. Związek **C** poddany reakcji z buta-1,3-dienem tworzy związek **D**.

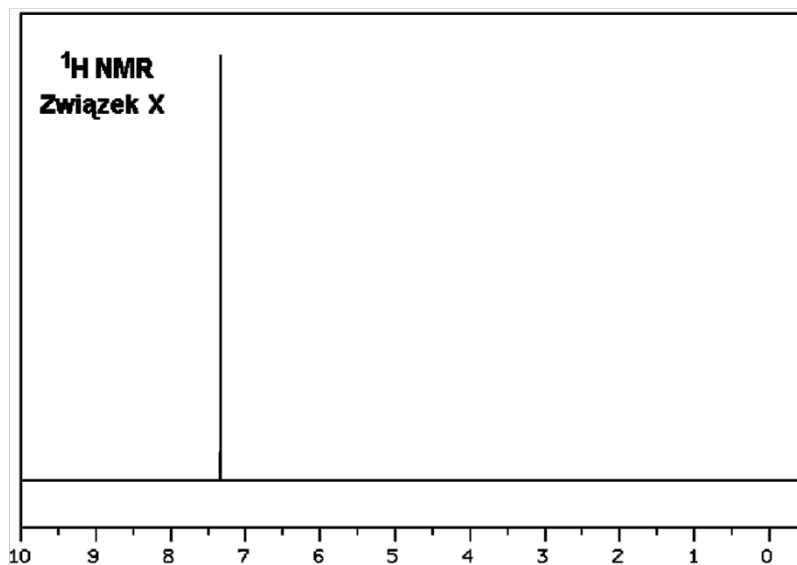
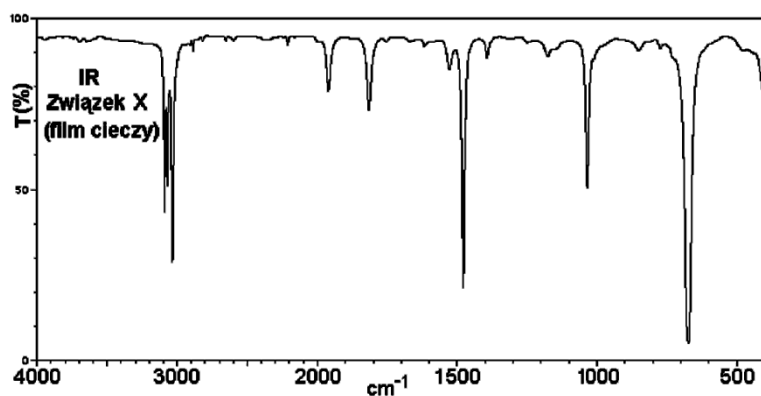
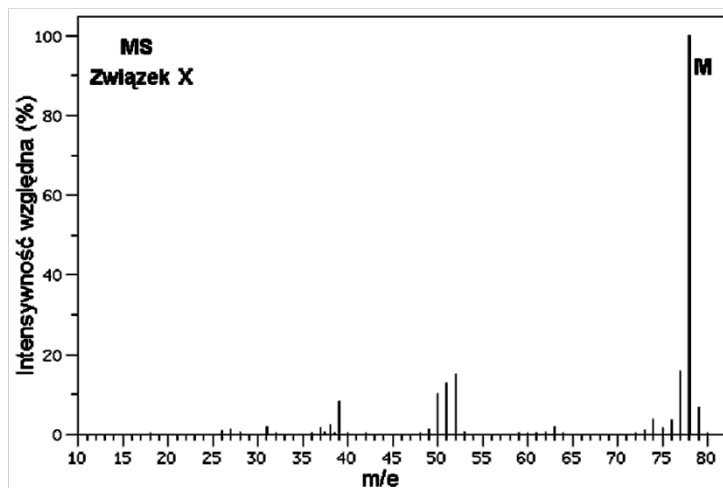
Polecenia:

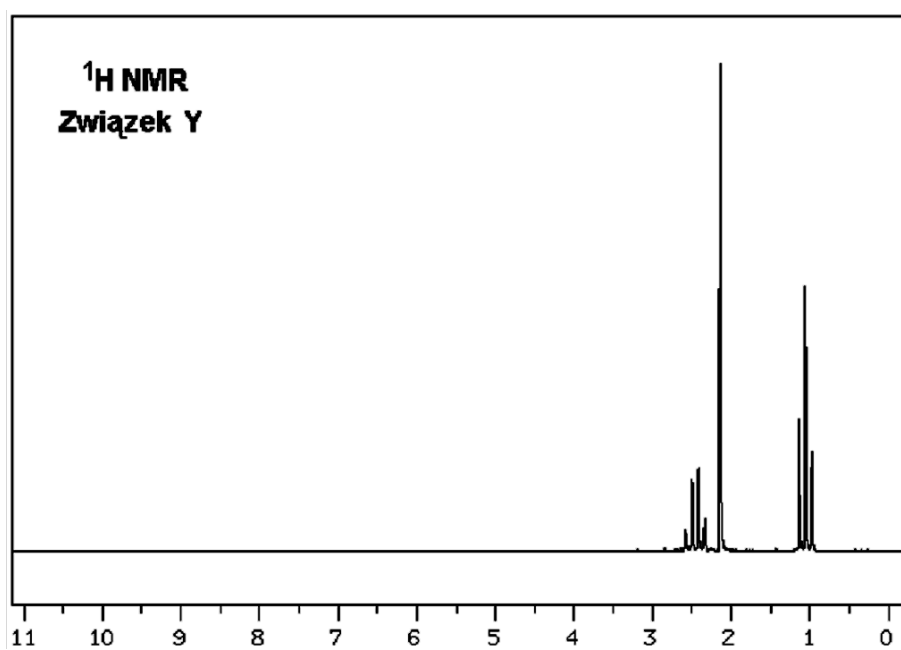
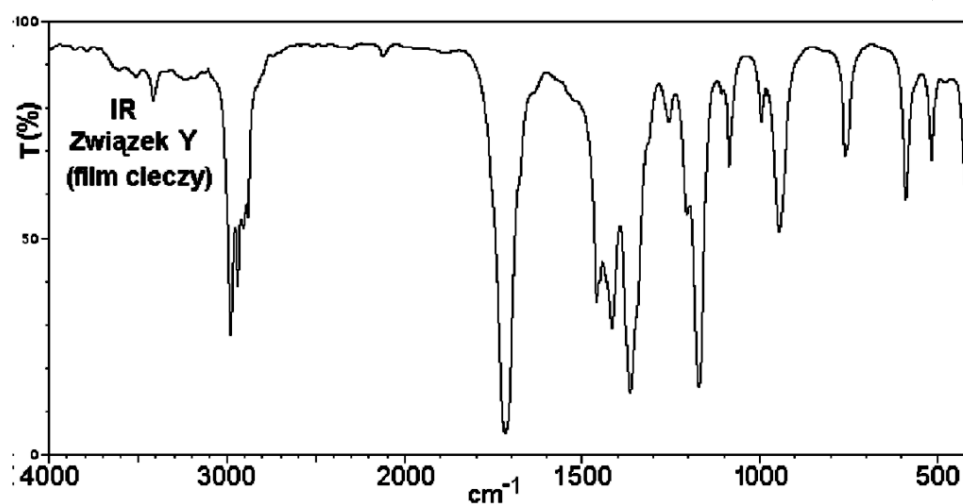
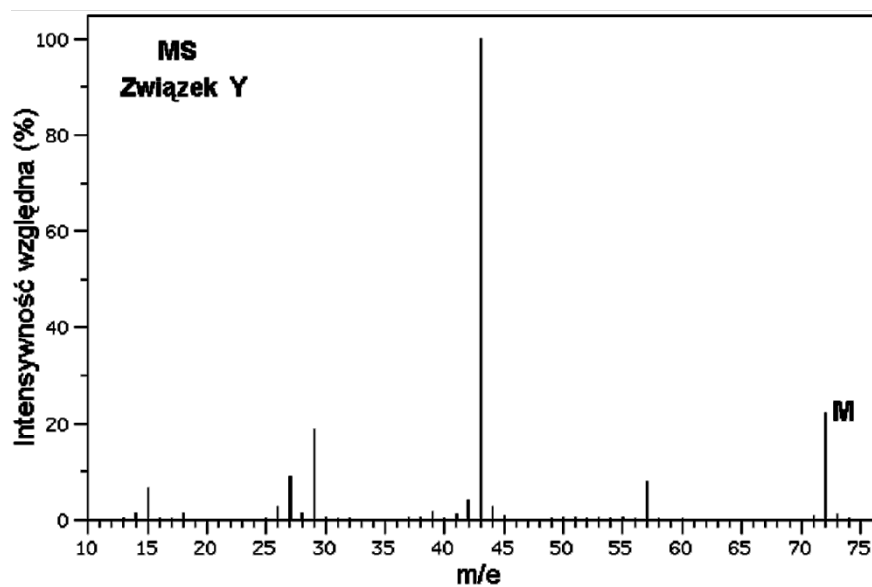
- Ustal na podstawie analizy widm spektroskopowych wzór związku **C**.
- Podaj wzory strukturalne związków **A** i **B**.
- Podaj wzory strukturalne czterech diastereoizomerów związku **D**; przypisz konfiguracje absolutne (R lub S) dla asymetrycznych atomów węgla w tych izomerach.
- Wskaż, który(e) z tych czterech diastereoizomerów powstaje(a) w wyniku reakcji **C** z **D**.

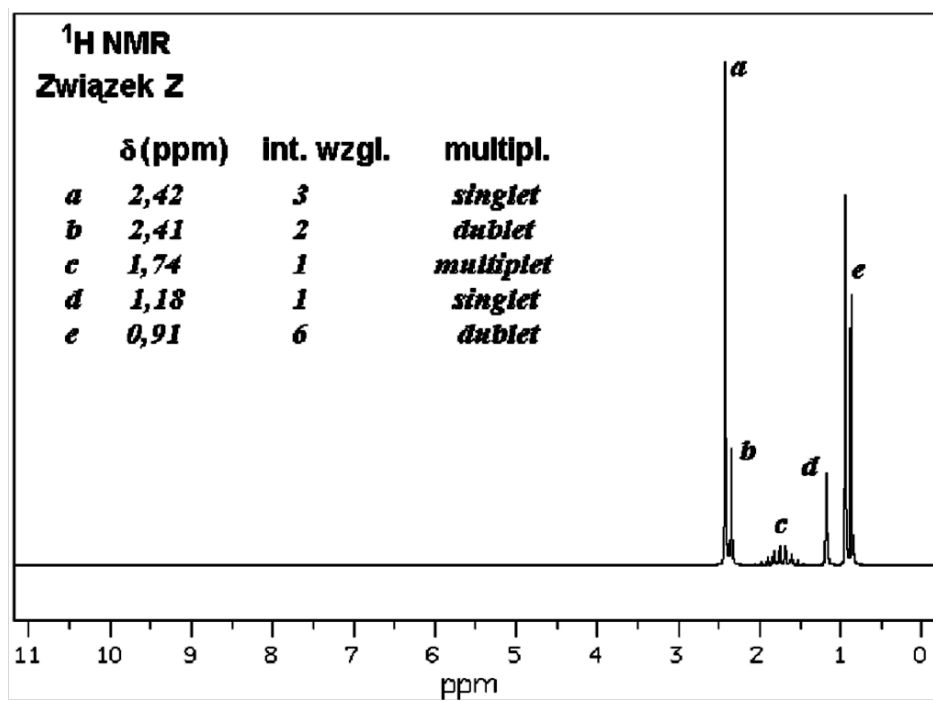
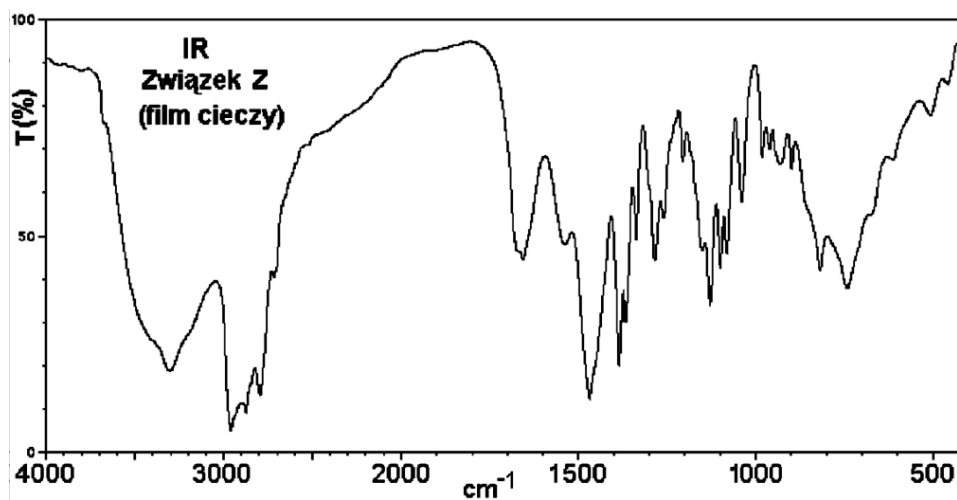
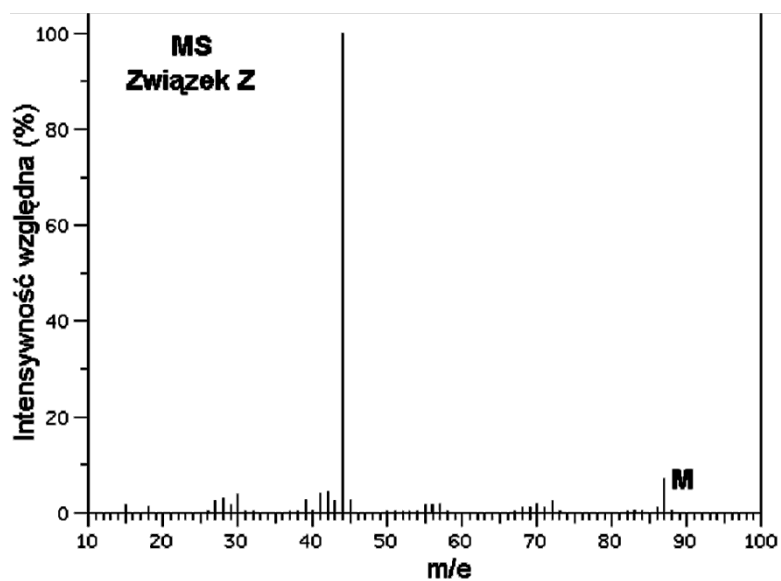
ZADANIE 11.**Spektroskopowa i klasyczna identyfikacja związków organicznych**

A. Związki **X**, **Y** i **Z** są cieczami o zbliżonych temperaturach wrzenia i niewielkich masach cząsteczkowych. Poniżej przedstawiono komplety widm każdego z tych związków (spektrometria mas – MS, w podczerwieni – IR i protonowego rezonansu magnetycznego – ^1H NMR). Na wykresach MS piki jonów molekularnych oznaczono literą „M”.

Polecenie: Zidentyfikuj związki **X**, **Y** i **Z** i podaj ich wzory strukturalne lub szkieletowe.







B. Jeszcze nie tak dawno chemicy nie mieli łatwego dostępu do aparatów spektroskopowych. Identyfikacja związków organicznych polegała na żmudnych badaniach jakościowych i ilościowych. Znając już budowę związków **X**, **Y** i **Z** wskaż, którą z reakcji można wykorzystać do jakościowej analizy organicznej, czyli do odróżnienia od siebie związków **X**, **Y** i **Z** i / lub otrzymania ich pochodnych krystalicznych?

Polecenie: Podaj odpowiednie schematy wybranych reakcji.

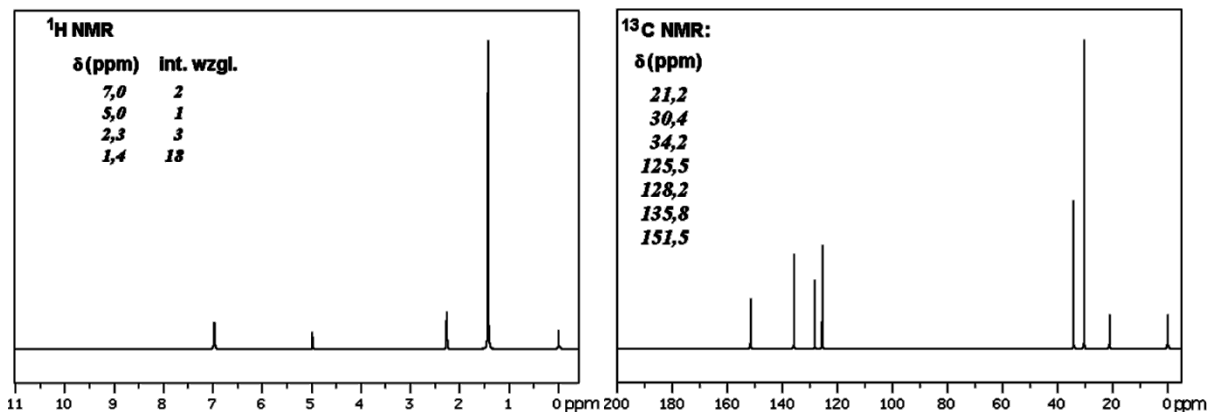
ZADANIE 12.

Dodatek spożywczy

Związek **X** – jeden z dodatków konserwujących do żywności, farmaceutyków i kosmetyków otrzymuje się z *p*-krezolu (4-metylofenolu) w reakcji z *tert*-butanolem albo 2-metylopropenem w obecności kwasu siarkowego(VI).

Związek **X** zawiera 81,76% węgla, 10,98% wodoru, a resztę stanowi tlen. Gdy zsyntetyzowano go po raz pierwszy w latach czterdziestych XX w chemicy nie byli pewni jego budowy, ponieważ metoda NMR w tamtym czasie nie była jeszcze znana (zjawisko różnych przesunięć chemicznych dla różnych protonów zaobserwowano w 1950 r., a pierwsze ogólnodostępne spektrometry o niskiej rozdzielczości pojawiły się w drugiej połowie lat pięćdziesiątych). Próby chemiczne z tym związkiem nie wykazywały obecności grupy fenolowej, na przykład nie rozpuszczał się on w alkaliach. Chemicy wnioskowali, że podstawienie nastąpiło w grupie OH.

Obecnie analiza widm ^1H i ^{13}C NMR związku **X** pozwala na jednoznaczne określenie jego struktury. Widma te wyglądają następująco:

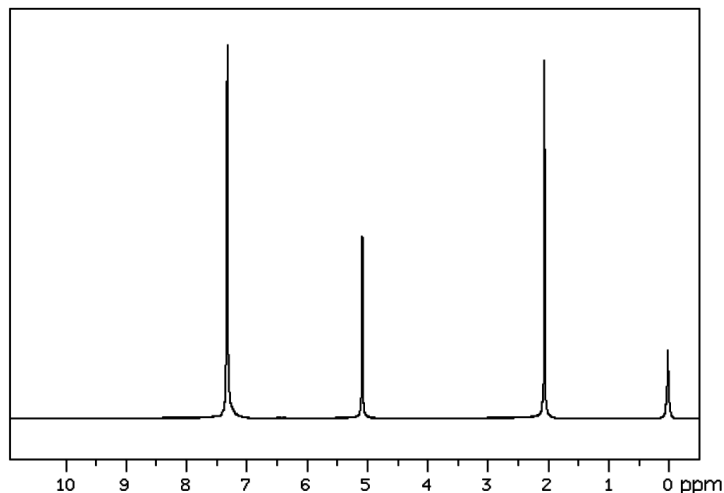


Polecenia:

- Ustal, jaki jest wzór sumaryczny związku **X**.
- Zaproponuj wzór strukturalny związku **X** biorąc pod uwagę tylko próby chemiczne. Oceń, który z efektów kierujących (w reakcjach podstawienia elektrofilowego) przeważa: grupy OH czy CH_3 .
- Podaj wzór strukturalny **X** ustalony na podstawie analizy widm NMR.
- Podaj pełną interpretację widma ^1H NMR.
- Podaj pełną interpretację widma ^{13}C NMR.
- Wyjaśnij dlaczego próby chemiczne nie wykazują obecności grupy fenolowej w cząsteczce związku **X**.

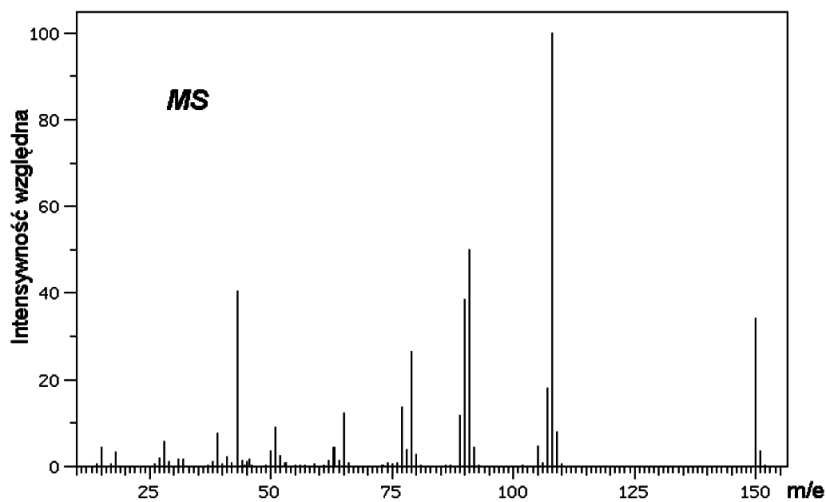
ZADANIE 13.**Ester**

W widmach ^1H NMR większości związków organicznych sygnały protonów występują w postaci multipletów (dubletów, trypletów, kwartetów i innych bardziej złożonych). Jednak niektóre związki o symetrycznej budowie (zawierające równocenne grupy protonów jak np. etan, benzen) oraz takie, w których protony nie sąsiadują z atomami powodującymi sprzężenia spinowo-spinowe dają widma ^1H NMR z pojedynczymi sygnałami. Przykład takiego „singletowego” widma ^1H NMR podany jest na rys. 1:

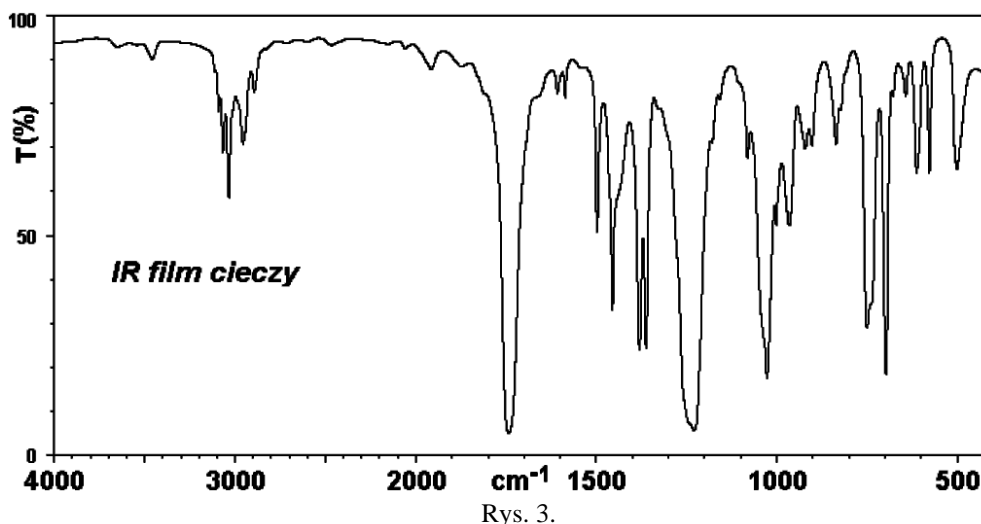


Rys. 1.

Na widmie tym sygnał przy $\delta = 0$ ppm pochodzi od wzorca wewnętrznego (tetrametylosilanu), a stosunek intensywności sygnałów (od lewej) wynosi 5 : 2 : 3. Jest to widmo estru o zapachu kwiatów jaśminu; cząsteczka oprócz tlenu nie zawiera żadnych heteroatomów. Mając do dyspozycji również widma w podczerwieni (IR) (rys.2) i masowe (MS) (rys.3) należy zidentyfikować ten związek (ustalić jego wzór strukturalny).



Rys 2.



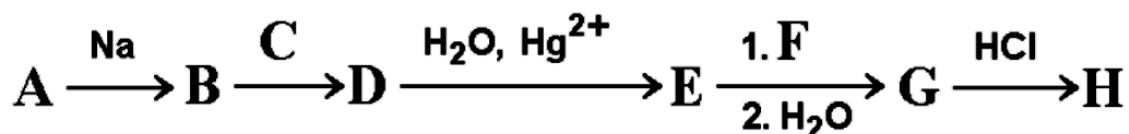
Rys. 3.

Identyfikacja polega na znalezieniu piku molekularnego w MS (czyli oznaczeniu masy molowej związku) i ewentualnie określeniu głównych jonów fragmentacyjnych, przypisaniu trzech sygnałów w widmie ^1H NMR odpowiednim grupom protonów oraz przypisaniu głównym pasmom absorpcyjnym w IR odpowiednich drgań określonych wiązań w cząsteczce związku.

ZADANIE 14.

Identyfikacja produktów reakcji organicznych

Wykonano następujący ciąg reakcji organicznych:



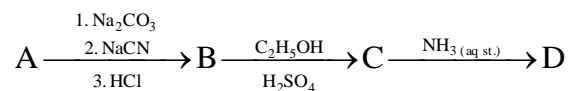
Na podstawie podanych niżej informacji ustal budowę związków **A - H**:

- Związek **A** – gazowy węglowodór (warunki normalne); w widmie ^1H NMR wykazuje tylko jeden sygnał (singlet); pod działaniem sodu tworzy związek **B** o charakterze soli.
- Związek **C** – masa molowa: 141,94 g/mol.
- Związek **D** w widmie IR (podczerwień) wykazuje między innymi dwa pasma charakterystyczne: 2110 cm^{-1} oraz 3280 cm^{-1} .
- Związek **E** – pasmo charakterystyczne w widmie IR: 1715 cm^{-1} ; widmo ^1H NMR wykazuje tylko jeden sygnał (singlet).
- Związek **F** można otrzymać ze związku **C** w wyniku reakcji z magnezem w eterze.
- Związek **G** – pasmo charakterystyczne w widmie IR: szerokie z maksimum przy 3340 cm^{-1} .
- Związek **H** w widmie IR brak pasm powyżej 3100 cm^{-1} ; widmo ^1H NMR wykazuje tylko jeden sygnał (singlet).

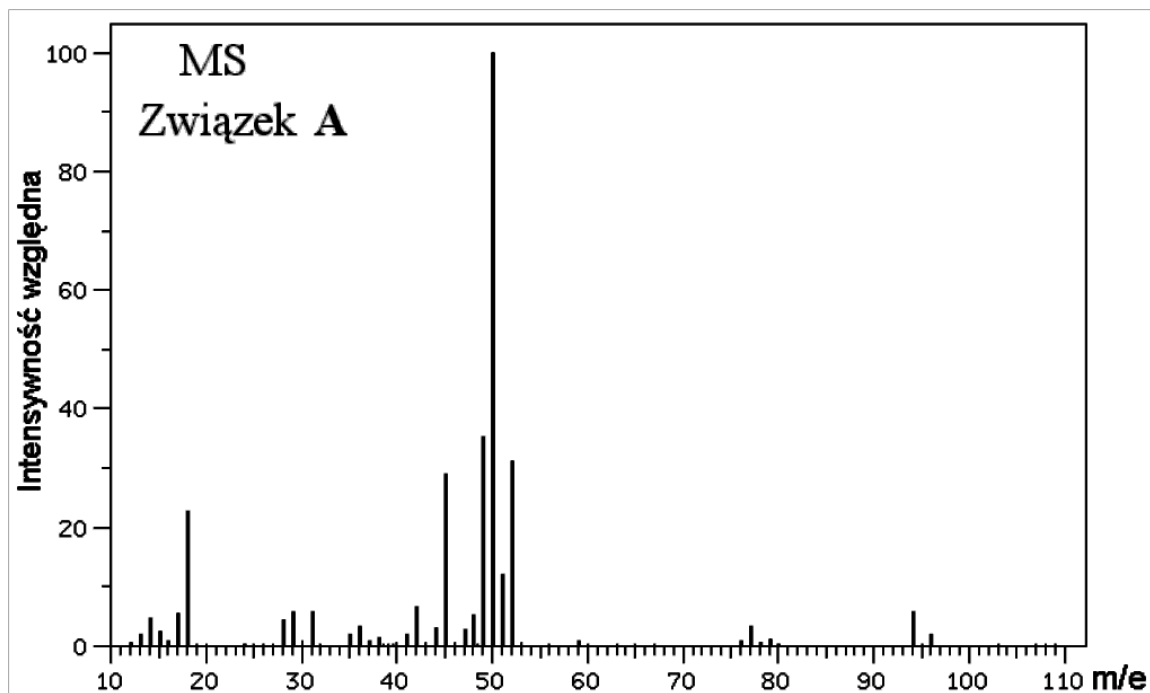
W odpowiedzi podaj schematy wszystkich wymienionych reakcji (łącznie z przejściem **C** \rightarrow **F**) oraz pełne uzasadnienia wyprowadzonych wzorów związków **A - H**.

ZADANIE 15.**Synteza organiczna**

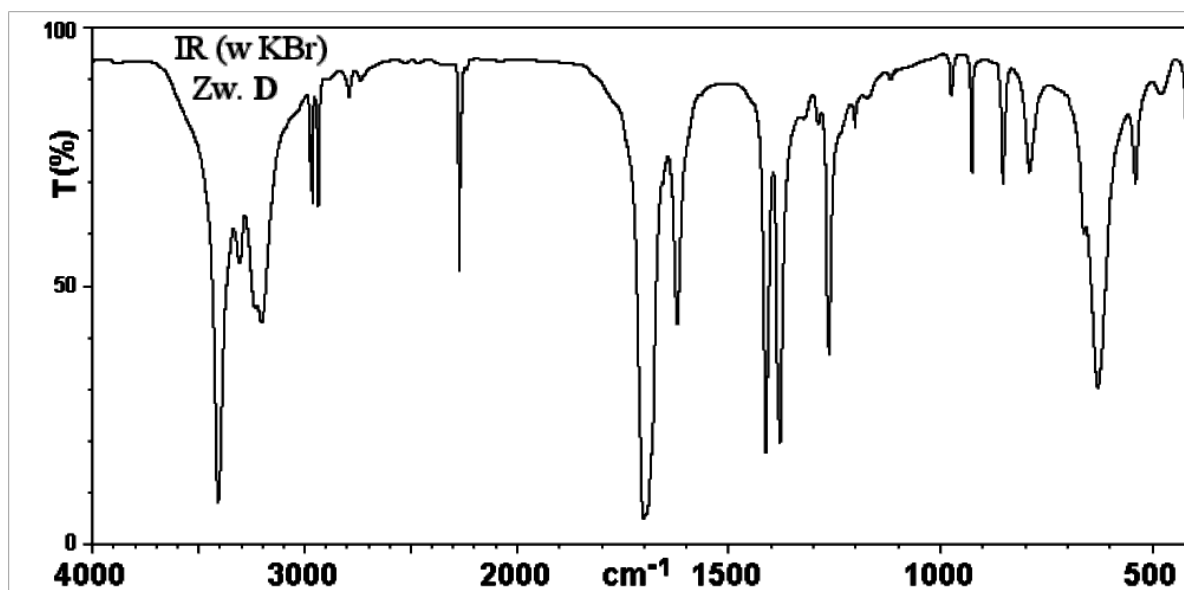
Dwufunkcyjny reagent D można otrzymywać według następującego ciągu reakcji:



Poniżej podane jest widmo MS (spektrometrii mas) związku A, a ponadto wiadomo że w widmie ^1H NMR tego związku występują tylko dwa singlety przy $\delta = 11,3$ ppm i $4,2$ ppm i o intensywności względnej odpowiednio 1 : 2.



Związek D zawiera 33,33% azotu i ma następujące widmo IR:



Polecenie: Zidentyfikuj związki A – D.

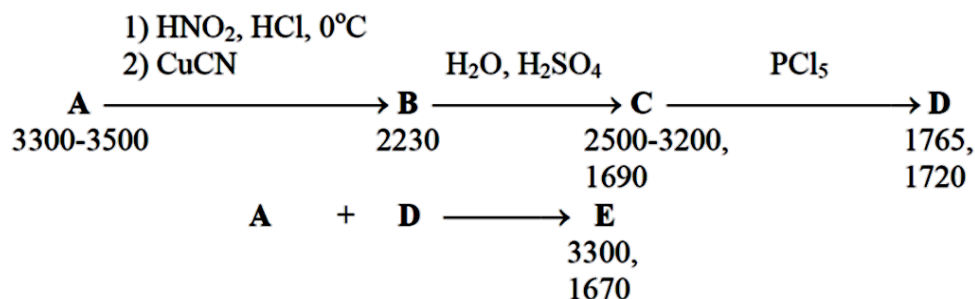
Wskazówka: W widmie MS związku A należy zwrócić uwagę przede wszystkim na dwa piki przy 94 i 96 m/e o stosunku intensywności ok. 3:1.

Etap 2.

ZADANIE 16.

Analiza spektralna

Wykonano następujący ciąg reakcji:



Po każdym etapie syntezy wyodrębniano główne produkty **B** – **E**, których charakterystyczne zakresy absorpcji w widmach w podczerwieni (IR), w cm^{-1} , wynikające z obecności odpowiedniej grupy funkcyjnej, podane są pod ich symbolami.

Polecenie:

Podaj wzory strukturalne związków **A** – **E**, wiedząc dodatkowo, że pasmo macierzyste (odpowiadające masie cząsteczkowej) w widmie spektroskopii mas związku **E** wynosi 197. Odpowiedź uzasadnij.

UWAGA: W obliczeniach masy molowe należy zaokrąglić do liczb całkowitych.

Etap 3.

ZADANIE 17.

NMR w chemii organicznej

NMR jest niezwykle użytecznym narzędziem przy ustalaniu struktury produktów reakcji organicznych. Poniżej kilka tego przykładów.

Część A

Jednym z intensywnie rozwijanych obecnie zagadnień w chemii organicznej jest tzw. *click chemistry*. Filozofia *click chemistry*, zaproponowana w roku 2001 przez noblistę Barrego Sharplessa i inspirowana reakcjami zachodzącymi w naturze, zakłada łączenie mniejszych fragmentów cząsteczek w większe elementy z wykorzystaniem selektywnych i wydajnych reakcji chemicznych. Sztandarowym przykładem *click chemistry* jest 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena. Reakcja ta katalizowana jest zazwyczaj przez jony Cu(I). Na Rys. 1 przedstawiono strukturę oraz widmo ^1H NMR związku **A** otrzymanego ze związków **X** i **Y** w wyniku takiej reakcji cykloaddycji. Związek **X** w wyniku addycji wody, w środowisku kwaśnym, w obecności jonów Hg(II) daje produkt, którego widmo NMR składa się z pojedynczego singletu o $\delta = 2,27$ ppm. Związek **Y** natomiast reaguje z wodą i trifenylfosfiną (Ph_3P) w wyniku czego powstają izopropylamina oraz dwa inne produkty, w tym jeden gazowy, a drugi fosforoorganiczny. Co ciekawe, jeśli w reakcji związków **X** i **Y** jony miedzi zastąpimy jonami rutenu otrzymamy związek **B** będący regioizomerem związku **A**.

Polecenia:

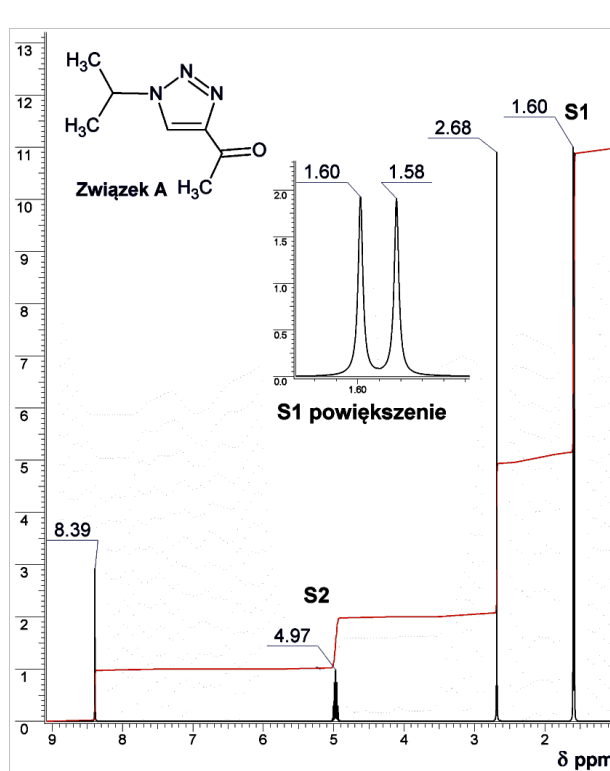
- Przypisz sygnały na widmie ^1H NMR związku **A** odpowiednim protonom (grupom protonów).
- Podaj wartość przesunięcia chemicznego sygnału oznaczonego na Rys. 1 jako S1 z dokładnością do części setnych ppm.
- Wiedząc, że częstość rezonansowa przy której zarejestrowano widmo związku **A** wynosi 399,94 MHz podaj wartość stałej sprzężenia sygnału S1 w ppm oraz w hercach.
- Z ilu linii składa się sygnał S2 przy $\delta = 4,97$ ppm?
- Narysuj wzory strukturalne związków **X** i **Y**.
- Napisz równanie reakcji związku **X** z wodą w środowisku kwaśnym w obecności jonów Hg(II)
- Napisz równanie reakcji związku **Y** z wodą i trifenylfosfiną.
- Narysuj strukturę związku **B**.
- Wśród wymienionych niżej reakcji wskaż tę, która rozpoczyna się cykloaddycją bipolarną. Może być jedna lub więcej.
 - reakcja Dielsa-Aldera
 - ozonoliza
 - reakcja katalitycznego uwodornienia
 - reakcja Michaela

Część B

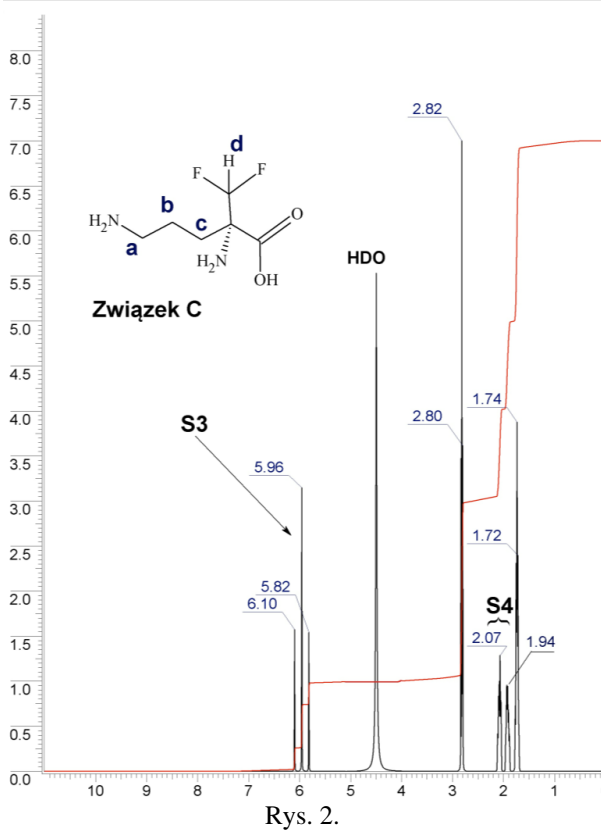
Na rysunku 2 przedstawiony jest związek **C**, chemiczna pochodna ornityny, stosowana jako lek przeciwko gorączce afrykańskiej, oraz jego widmo protonowe wykonane w wodzie deuterowanej (D_2O). Na jego przykładzie można zaobserwować kilka interesujących zjawisk charakterystycznych dla widm 1H NMR.

Polecenia:

- Przypisz sygnały odpowiednim protonom lub grupom protonów na widmie związku **C**.
- Wyjaśnij strukturę subtelną sygnału oznaczonego na Rys. 2 jako S3.
- Wyjaśnij dlaczego istnieją dwie grupy sygnałów oznaczone na widmie jako S4, które pochodzą od jednej z grup metylenowych.
- Dlaczego na widmie nie obserwujemy sygnałów protonów grup aminowych i karboksylowej?



Rys. 1.

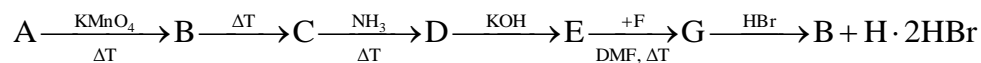


Rys. 2.

ZADANIE 18.

Pozory mylą, czyli “skomplikowana” synteza prostego związku.

Wykonano następujący ciąg reakcji:



Wiedząc, że żaden ze związków **A – H** nie zawiera asymetrycznego atomu węgla oraz dysponując wybranymi danymi pokazanymi w poniższej tabeli, podaj wzory strukturalne tych związków. Wskaż elementy strukturalne w związku **B** oraz **D**, związane z wystąpieniem pasm absorpcji w widmie IR powyżej 3100 cm^{-1} . Dlaczego w widmie IR związku **C** brak jest pasma absorpcyjnego w tym zakresie?

Związek	Wybrane, charakterystyczne pasma IR (w cm^{-1})	$^1\text{H NMR}$: δ w ppm ^a (intensywność względna, multipletowość sygnału)	Inne dane
A		2,3 (3, singlet) 7,2 (2, singlet)	MW: 106 u
B	1650 – 1700; 2500 – 3200		
C	1775; 1865		
D	1745, 1775; 3205		
E			MW: 185 u
F			MW: 129 u
G			wzór sumaryczny: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$

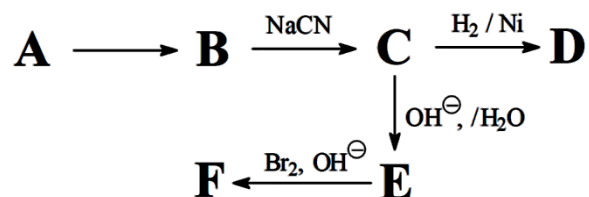
^a – wobec wzorca wewnętrznego TMS (tetrametylosilan), dla którego $\delta = 0$ ppm.

Masy atomowe w [g/mol]: H – 1 C – 12 N – 14 O – 16 Cl – 35,5 K – 39

ZADANIE 19.

Wykorzystanie widm spektroskopowych do identyfikacji związków

Wykonano następujący ciąg reakcji:



Związek **A** jest węglowodorem, którego widmo $^1\text{H NMR}$ wykazuje tylko jeden sygnał (singlet), a związek **B** jest jego monochloropochodną, wyodrębnioną z mieszaniny po reakcji chlorowania związku **A**. W widmie w podczerwieni związku **C** pojawia się pasmo absorpcyjne w zakresie $2200 - 2300\text{ cm}^{-1}$, a jego widmo $^1\text{H NMR}$ zawiera tylko dwa sygnały (singlety w zakresie $\delta = 1 - 2,5$ ppm) o stosunku intensywności 2 : 9.

Związek **E** to produkt częściowej hydrolizy związku **C**. Związki **D** i **F** zawierają taką samą grupę funkcyjną i różnią się masami molowymi o $14\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Polecenie: Ustal wzory strukturalne związków **A – F**. Odpowiedzi uzasadnij .

ZADANIE 20.**Analiza spektralna**

Związki **A** i **B** są izomerami. Związek **B** można otrzymać ze związku **A** w wyniku reakcji ze związkiem **C**. Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B** i **C** wraz z usadnieniami wyprowadzonych struktur (podać tok rozumowania) oraz zapis wymienionej reakcji, dysponując następującymi danymi:

- Widmo ^1H NMR związku **A** wykazuje tylko dwa sygnały: $\delta_{A1} = 1,2$ ppm, dublet, względna intensywność 6 oraz $\delta_{A2} = 3,1$ ppm, septet, względna intensywność 1. W widmie w podczerwieni związku **A** obserwuje się intensywne pasmo $1740 - 1830\text{ cm}^{-1}$. W widmie MS tego związku pasmo macierzyste ma wartość 158 m/e.
- Substancja **C** jest związkiem dwufunkcyjnym, a jedna z reszt funkcyjnych to grupa hydroksylowa.
- W widmie w podczerwieni związku **B** występują dwa pasma charakterystyczne: 1710 i 1740 cm^{-1} .
- Związki **B** i **C** wykazują pozytywny test z jodem w środowisku zasadowym (tworzenie osadu jodoformu).
- Związki **A**, **B** ani **C** nie zawierają asymetrycznych atomów węgla.