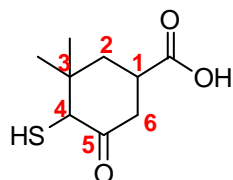


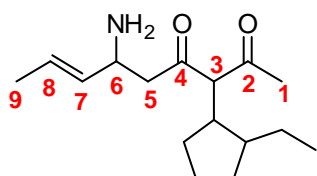
1. Pojmenujte následující sloučeniny.

(RADA: Najděte skupinu s největší prioritou, kterou uvedete v příponě názvu, dále hlavní řetězec obsahující co největší počet násobných vazeb a substituentů. Skupiny, které nejsou uvedeny v příponě musíte zahrnout do PŘEDPONY názvu a seřadit podle abecedy.)



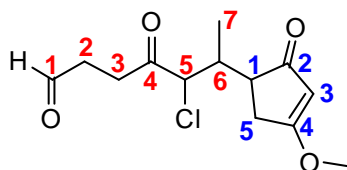
3,3-dimethyl-5-oxo-4-sulfanylcyclohexan-1-karboxylová kyselina

můžeme vynechat

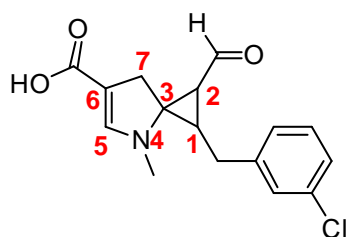


6-amino-3-(2-ethylcyclopentyl)non-7-en-2,4-dion

1 můžeme vynechat a napsat pouze ...-3-enyl)

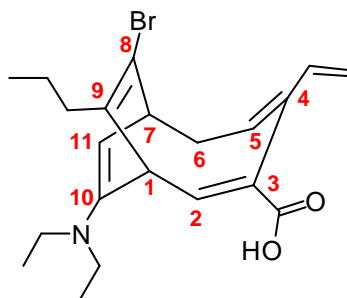


5-chloro-6-(4-methoxy-2-oxocyclopent-3-en-1-yl)-4-oxoheptanal



1-(3-chlorobenzyl)-2-formyl-4-methyl-4-azaspiro[2.4]hept-5-en-6-karboxylová kyselina

pokud si nepamatujeme triviální název vinyl, můžeme použít systematický název eth-1-en-1-yl = ethenyl

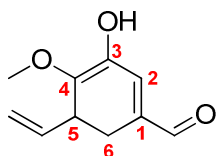


8-brom-10-(*N,N*-dimethylamino)-9-propyl-4-vinylbicyclo[5.2.2]undeka-2,4,8,10-tetraen-3-karboxylová kyselina

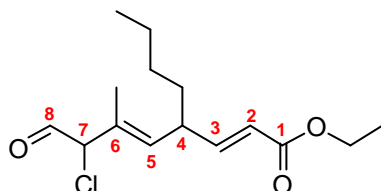
2. Nakreslete struktury následujících sloučenin.

(RADA: Nakreslete si nejprve hlavní řetězec, na který budete postupně z názvu přidávat násobné vazby a substituenty.)

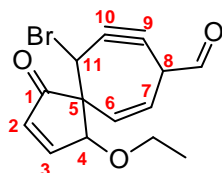
- A. 3-hydroxy-4-methoxy-5-vinylcyklohexa-1,3-dien-1-karbaldehyd
(= 5-ethenyl-3-hydroxy-4-methoxycyklohexa-1,3-dien-1-karbaldehyd)



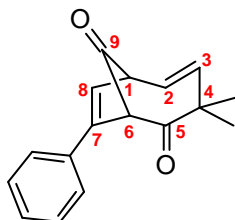
- B. ethyl-4-butyl-7-chlor-6-methyl-8-oxookta-2,5-dien-1-óát



- C. 11-brom-4-ethoxy-1-oxospiro[4.6]undeka-2,6-dien-9-yn-8-karboaldehyd

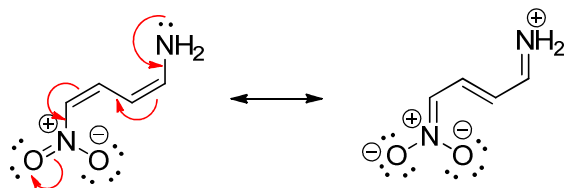
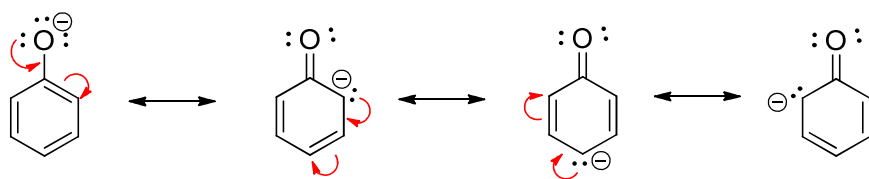
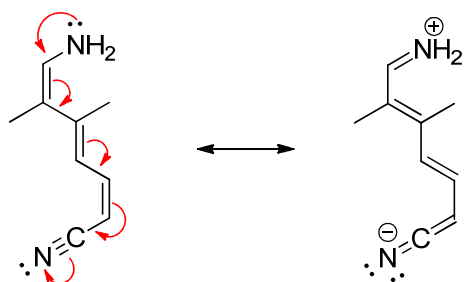
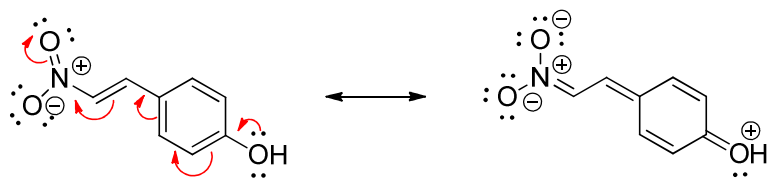
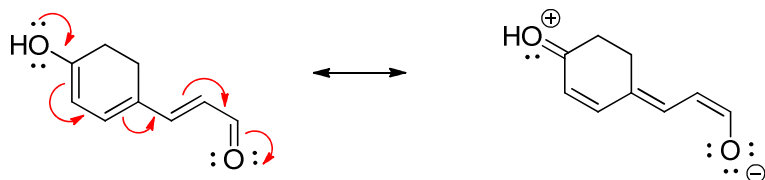


- D. 4,4-dimethyl-7-fenylbicyklo[4.2.1]nona-2,7-dien-5,9-dion



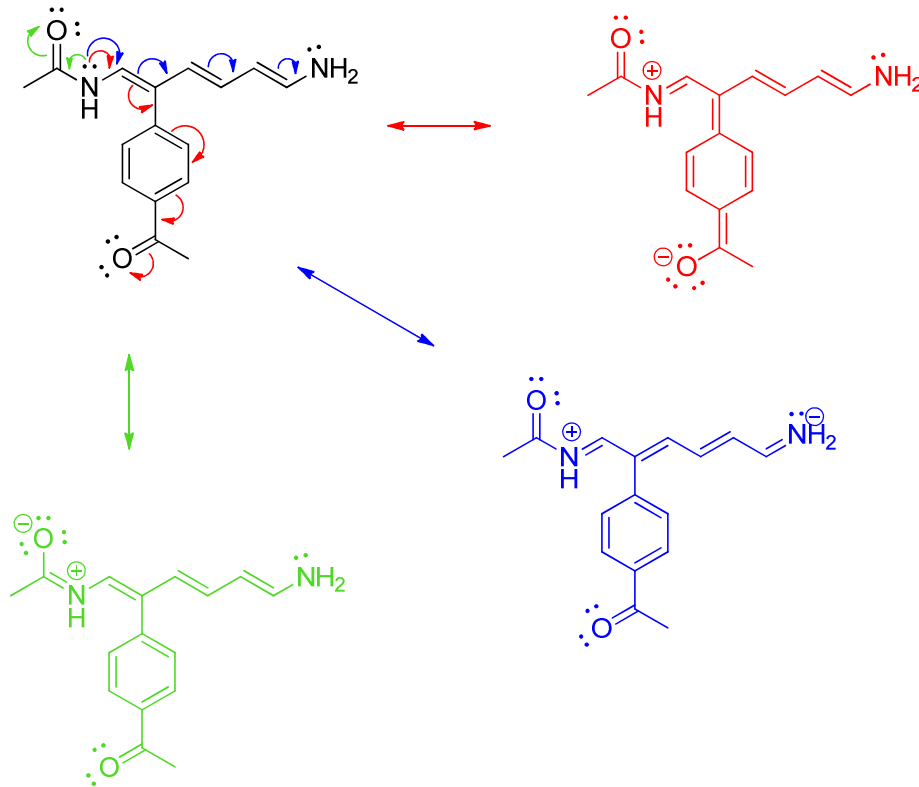
3. Napište resonanční struktury.

(RADA: Nejprve doplňte volné elektronové páry, které se také zapojují do konjugace a můžete na ně lehce zapomenout, pokud si je nezvýrazníte. Dále najděte elektron donor (který má přebytek elektronů) a elektron akceptor (který je schopný elektrony přijmout) a konjugovaný systém. Kreslete si ŠIPKY, odkud kam se vám elektrony přesunují. Také nezapomeňte, že součet nábojů musí zůstat zachován.)



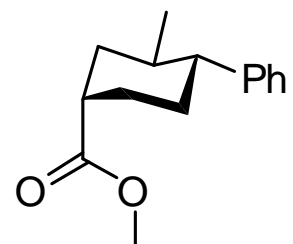
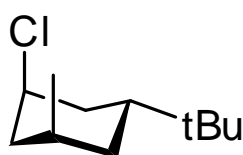
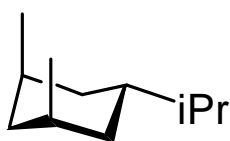
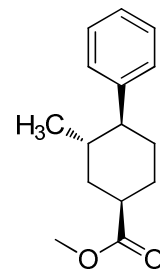
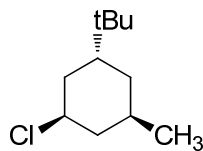
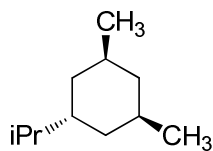
U této molekuly byla chyba, kreslit resonanční strukturu kde jsou na obou koncích elektronakceptorní skupiny by bylo obtížné. Kdo z vás to přesto zkusel? ☺

Kolik nejdůležitějších rezonančních struktur můžete nakreslit u této molekuly?



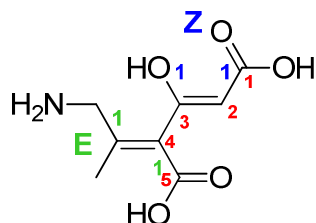
4. Nakreslete následující molekuly v nejstabilnější konformaci.

(RADA: Vzpomeňte si, která konformace cyklohexanu je nejstabilnější, dále které 2 pozice na uhlících můžete najít (axiální a ekvatoriální). Nejprve umístěte největší substituent do dané polohy a teprve poté zbylé substituenty.)

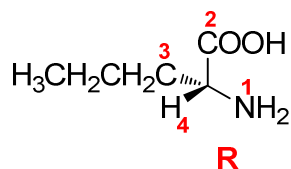


5. PLNĚ pojmenujte následující sloučeniny, tzn. včetně stereochemie.

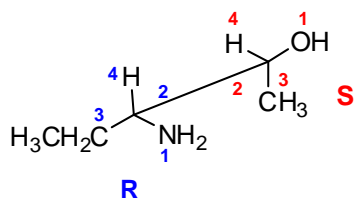
(RADA: Podle Cahn-Ingold-Prelogových pravidel si určíte prioritu substituentů, která vám pomůže určit stereochemii na dvojně vazbě, resp. na stereogenním centru. Vámi určenou konfiguraci nepozapomeňte uvést PŘED NÁZEV molekuly ve tvaru (...)-název sloučeniny)



(2Z,4E)-4-(1-aminopropan-2-ylidene)-3-hydroxy pent-2-en-1,5-diova kyselina



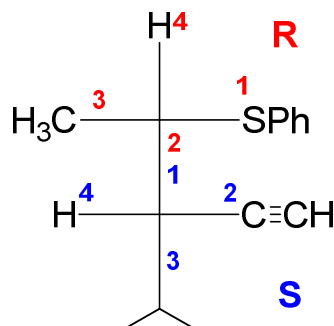
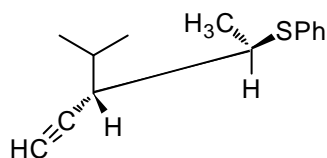
(2R)-2-aminopentanová kyselina

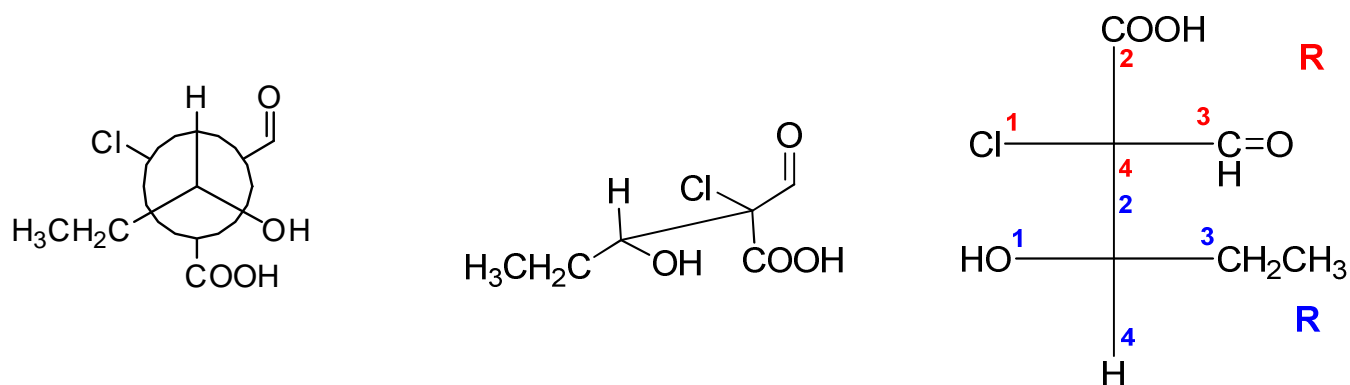
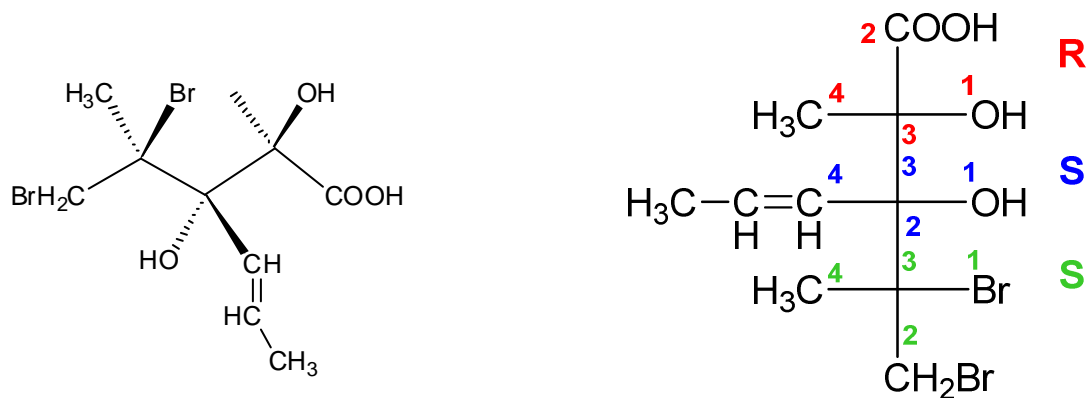


(2S,3R)-3-aminopentan-2-ol

6. Následující struktury překreslete do Fisherovy projekce a určete absolutní konfiguraci

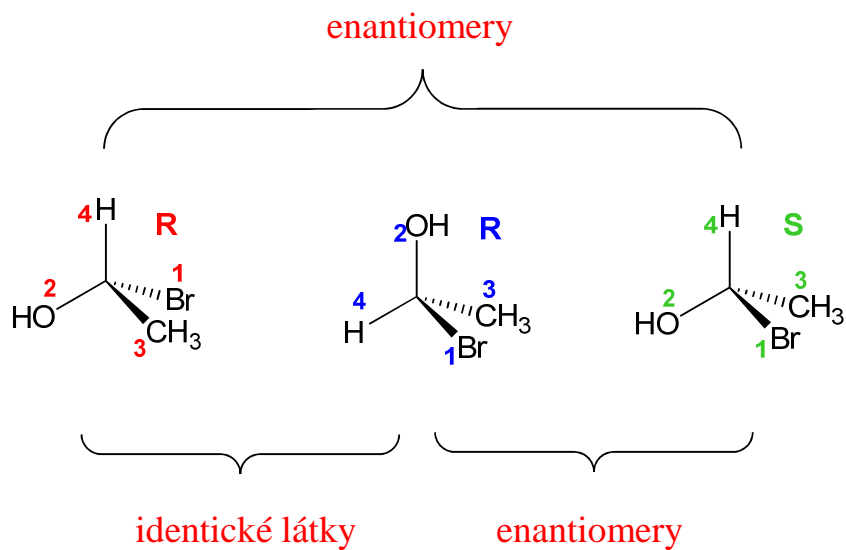
(RADA: Při přepisování molekul z jedné projekce do druhé dáváme na svislici substituenty, které jsou v jedné rovině (ideálně v rovině papíru) a pěkně tak vidíme, zda jdou ostatní substituenty dopředu či dozadu. Také nezapomeňte, že se musíte dívat z té strany, kdy jsou substituenty na svislici OD VÁS, zbylé substituenty jdou tedy K VÁM. Pokud jde svislice k vám, pak nenapíšete zbylé substituenty jak je vidíte, ale musíte je prohodit.)

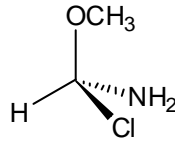
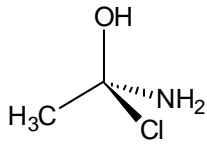




7. Určete vzájemný vztah těchto molekul

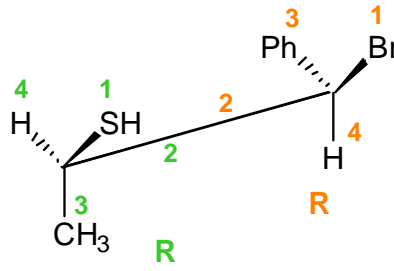
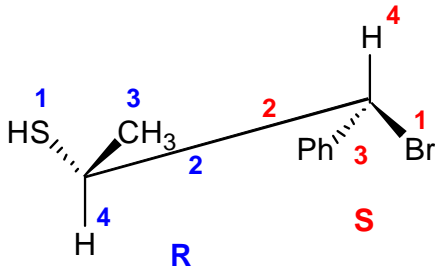
(RADA: Nejprve zkontrolujte, zda mají molekuly stejné uspořádání substituentů nebo jsou konstitučními isomery (mají stejný sumární vzorec, ale jiné uspořádání). Následně určete konfiguraci na stereogenních centrech, abyste zjistili, zda jsou látky enantiomery, diastereomery nebo identické látky.)





konstituční isomery

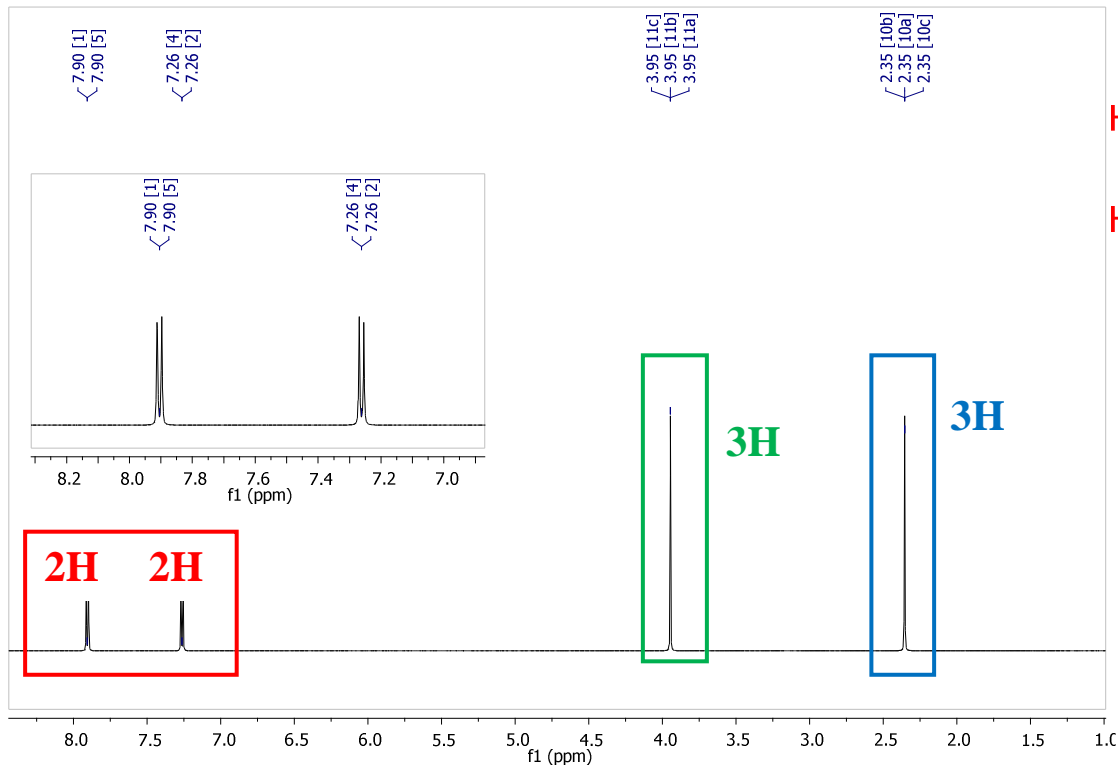
tzn. mají stejný sumární vzorec, ale jiné uspořádání atomů v molekule

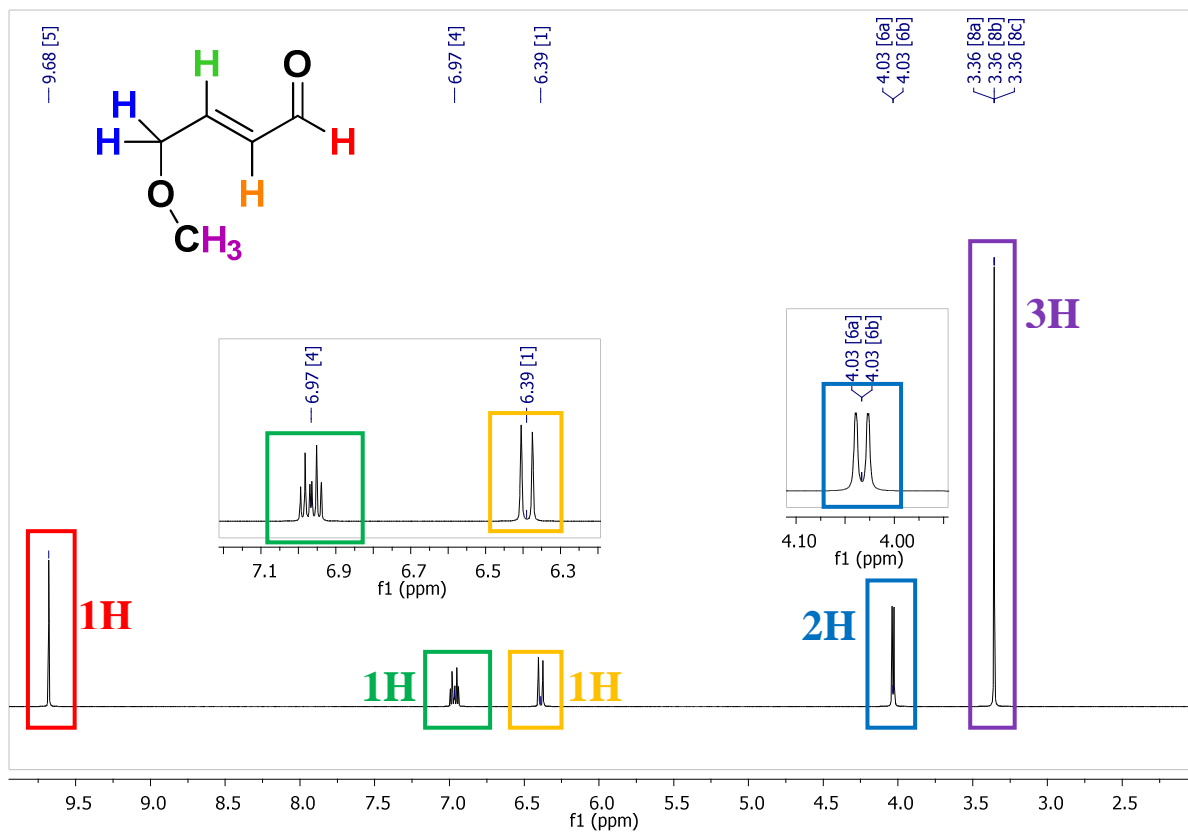


diastereomery

8. Přiřadte signály (příp. skupiny signálů) v ^1H NMR spektru vodíkům ve struktuře a určete, jaký bude integrál jednotlivých signálů.

(RADA: Podle posunu jednotlivých signálů jste schopni přiřadit jednotlivé vodíky. Nezapomínejte na multiplicitu (štěpení) v ^1H NMR, které vám pomůže identifikovat okolí daného protonu.)



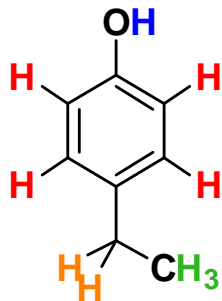
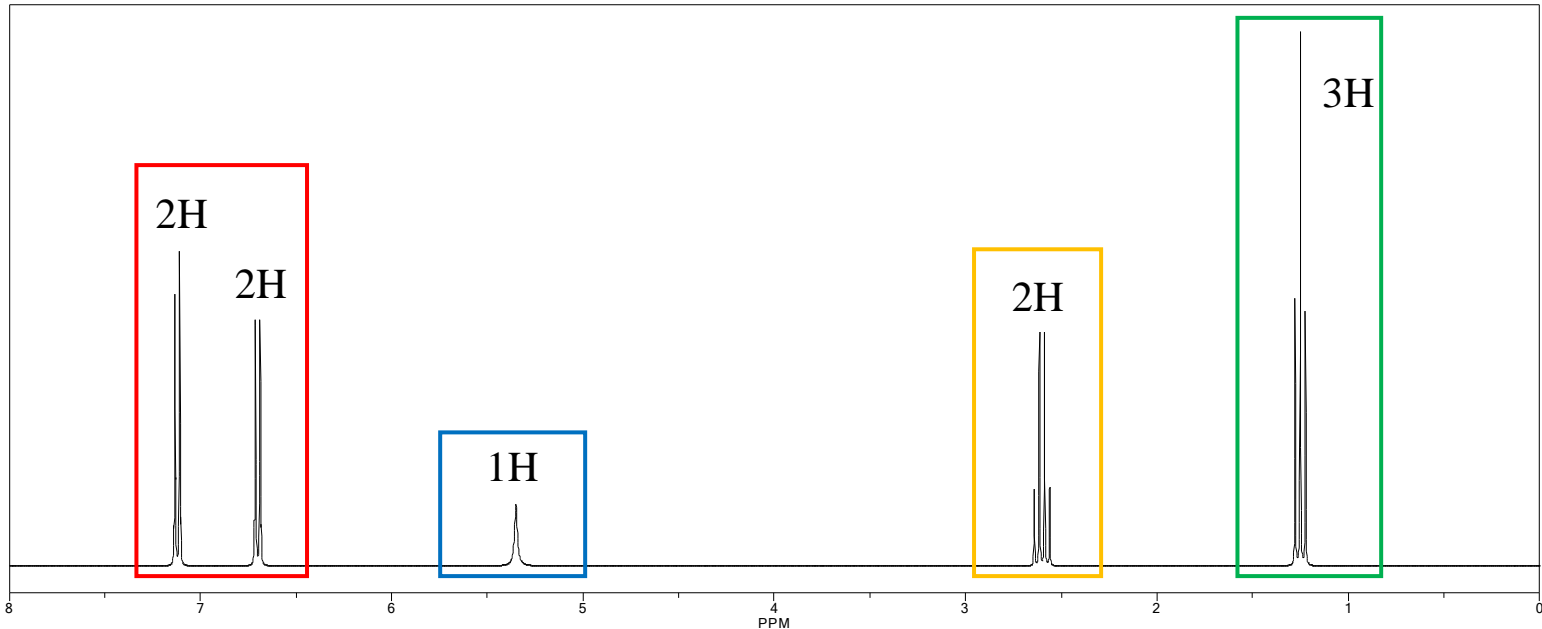


Víme, že protony na dvojně vazbě mají posun kolem 6-7 ppm, rozdělit od sebe je můžeme právě díky štěpení – oranžový proton je štěpen sousedním zeleným na dublet a současně je i zelený štěpený oranžovým protonem na dublet, má však v sousedství navíc 2 modré protony, které jej také štěpí. Poznáme tedy, že oranžový proton má dublet, zatímco zelený multiplet.

9. Navrhněte struktury molekul podle daného sumárního vzorce a jejich NMR spekter.

A. ^1H NMR – sumární vzorec $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$

(RADA: všimněte si charakteristického štěpení v aromatické oblasti)

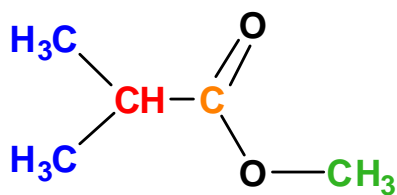
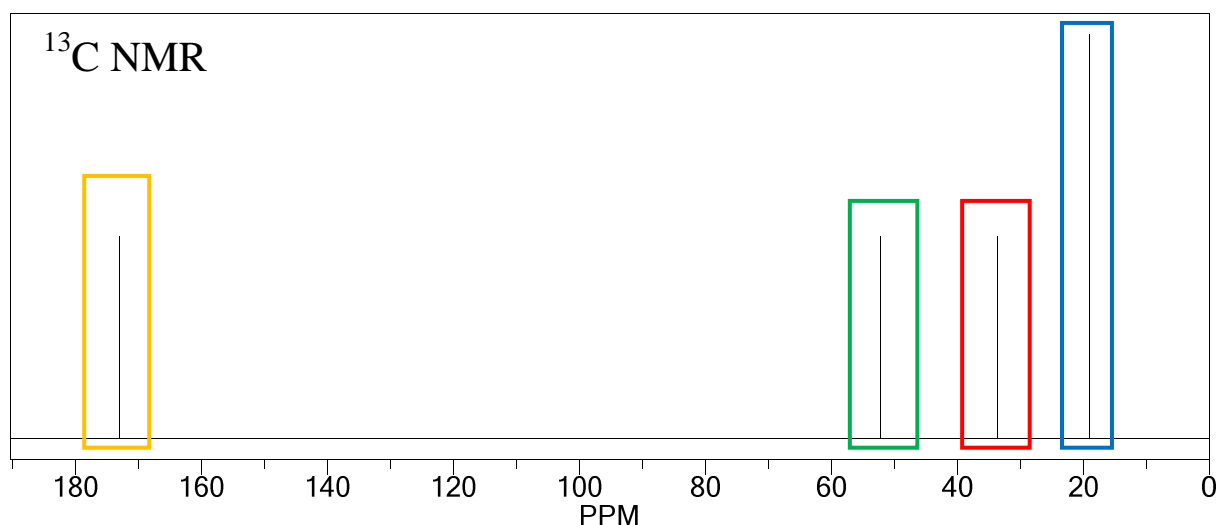
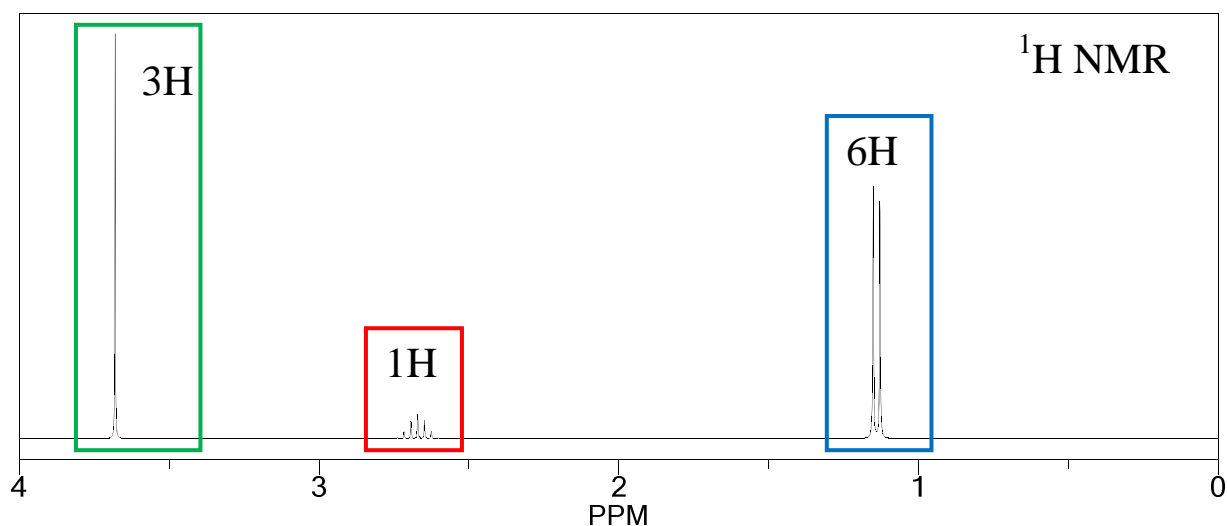


4-ethylfenol

Hledaná molekula se sumárním vzorcem $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ je tedy 4-ethylfenol. V aromatické oblasti vidíme 2 dublety s integrály po 2, což nám poukazuje na 1,4-substituované benzenové jádro. Signál u 5.4 ppm je široký, víme tedy, že dochází k rychlé výměně s deuteriem z rozpouštědla. Nejčastěji takový široký signál pozorujeme u OH a NH_2 skupin. V alifatické oblasti máme kvartet a triplet, ze kterých už hravě určíme, že se jedná o ethylovou skupinu.

B. ^1H NMR + ^{13}C NMR – sumární vzorec $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

(RADA: Vzpomeňte si, že uhlíková spektra nejsou štěpená, proto jen počítáte počet signálů. Sumární vzorec je $\text{C}_5\dots$, v uhlíkovém spektru máte však jen 4 signály, zato jeden s dvojnásobnou intenzitou, co z toho poznáte? Také jeho posun vám napoví něco o jeho okolí. Nezapomínejte, že trendy v chemickém posunu bývají podobné pro ^1H i ^{13}C NMR, v protonovém spektru vám s přiřazením pomůže štěpení.)

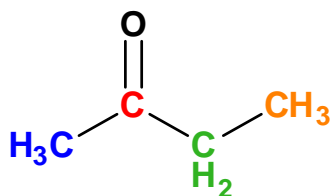
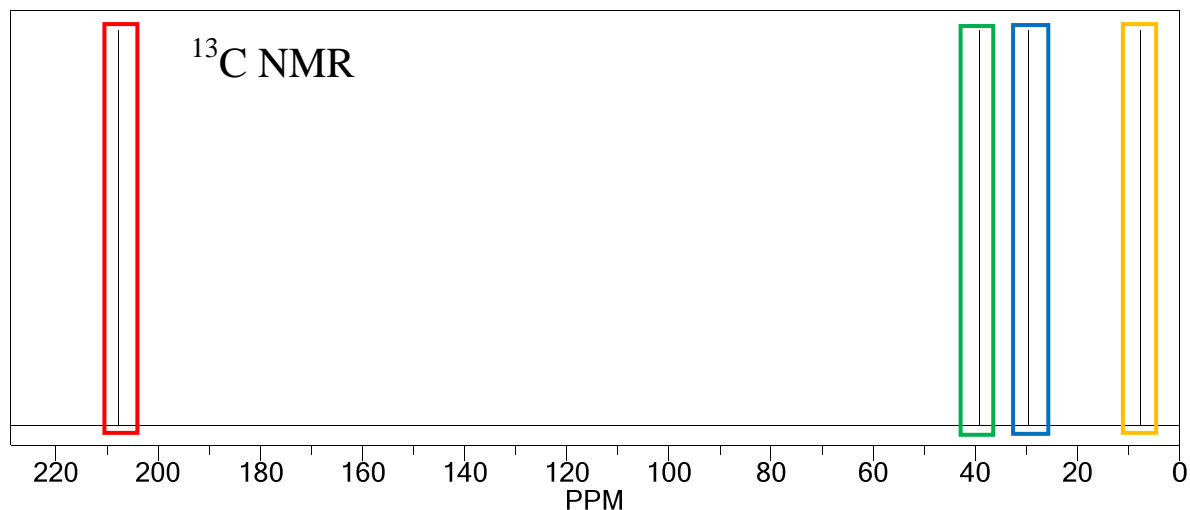
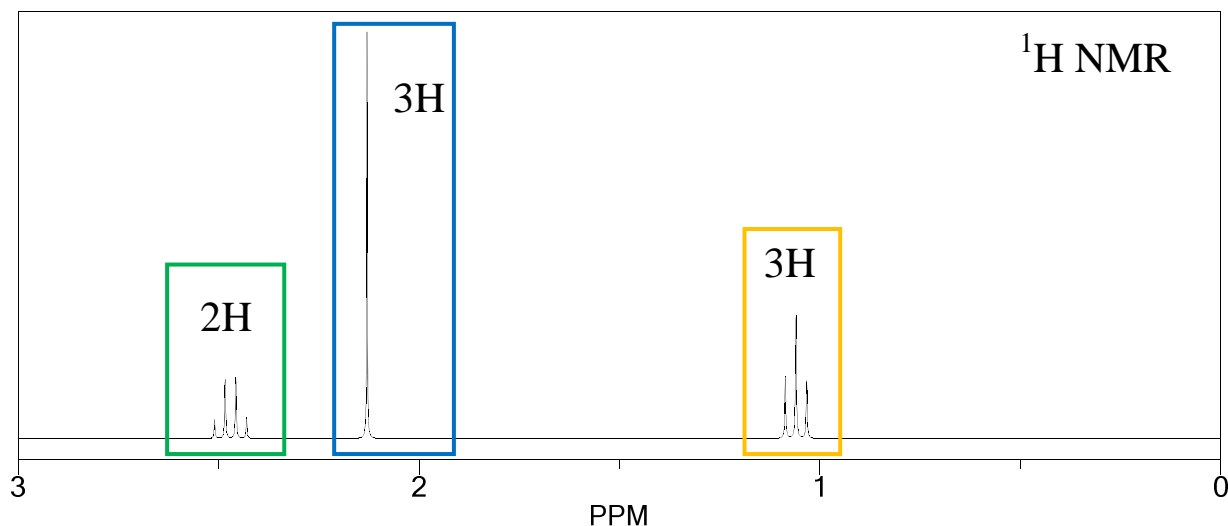


methyl-isobutanoát = methyl-2-methylpropanoát = methyl ester kyseliny isobutanové (2-methylpropanové)

V sumárním vzorci vidíme 2 kyslíky, nejjednodušší molekula, která by nás měla napadnout, je kyselina nebo ester, což nám potvrzuje i signál v uhlíkovém spektru u 170 ppm (karbonylový uhlík). V protonovém spektru však nevidíme signál pro vodík z kyseliny, který by byl u 10-11 ppm, takže kyselina to nebude. Máme tam však signál u 3.7 ppm s integrálem 3, což je CH_3 skupina v sousedství heteroatomu, kyslíku, a jedná se tedy o methyl ester. Další signál, který je zajímavý, je dublet pro 6 vodíků. Pravděpodobně to budou 2 chemicky ekvivalentní CH_3 skupiny, což potvrzuje i signál v uhlíkovém spektru s dvojnásobnou intenzitou. Signál v ^1H spektru je štěpený na dublet, v jeho okolí je tedy 1 vodík. A poslední signál je štěpený na multiplet, pravděpodobně bude v jeho okolí protonů několik a nemůžeme určit přesně štěpení. Odtud uz vyvodíme, že se jedná o 2-methylpropyl.

C. ^1H NMR + ^{13}C NMR – sumární vzorec $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

(RADA: Ze sumárního vzorce vidíte, že sloučenina obsahuje 4 uhlíky, v protonovém spektru však vidíte pouze 3 signály. Co vám to napovídá? Zároveň v uhlíkovém spektru byste si měli na první pohled všimnout uhlíku nad 200 ppm. Ještě jednou opakují, že trendy v chemickém posunu bývají podobné pro ^1H i ^{13}C NMR, v protonovém spektru vám s přiřazením pomůže štěpení. Tzn., že protony s nejnižším posunem budou vázány na uhlík s nejnižším posunem. Dokážete tedy přiřadit i uhlíky k jednotlivým signálům?



Ethyl(methyl)keton
= butan-2-on

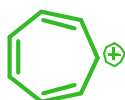
Opět vidíme v uhlíkovém spektru signál přes 200 ppm, tedy karbonylový uhlík. Pak už jednoduše určíme, že budeme jít keton substituovaný na jedné straně CH_3 skupinou, která má v protonovém spektru singlet a není ničím štěpena. Na druhé straně budeme mít ethyl, což poznáme podle kvartetu pro 2 protony a tripletu pro 3 další vodíky. V uhlíkovém spektru jsme rovněž schopni přiřadit signály, neboť posuny v uhlíkovém spektru jsou podobné jako v protonovém.

10. Označte molekuly, které jsou aromatické.

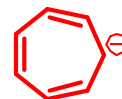
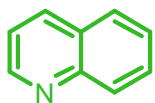
(POZN. Na semináři jsme nestihli procvičit, na přednášce jste však toto učivo brali, měli byste si s tímto příkladem tedy v písemce umět poradit.)

(RADA: Za aromatické sloučeniny zle považovat ty molekuly, které splňují následující podmínky:

- jsou to ROVINNÉ CYKLICKÉ molekuly (musí být planární)
- mají konjugovaný systém elektronů v π nebo p ne vazebných orbitalech
- počet elektronů v konjugaci SPLŇUJE HÜCKELOVU PODMÍNKU ($4n+2$) pro $n = 0, 1, 2, \dots$



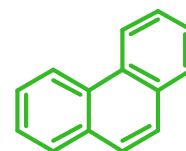
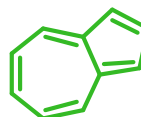
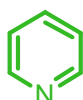
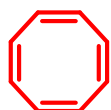
nesplňují $4n+2$



není planární

nesplňuje $4n+2$

není cyklický



nesplňuje $4n+2$