

Ово дело је заштићено лиценцом Креативне заједнице Ауторство – некомерцијално – без прерада¹.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License.



¹ Опис лиценци Креативне заједнице доступан је на адреси creativecommons.org.rs/?page_id=74.

"Сва права задржава издавач. Забрањена је свака употреба или трансформација електронског документа осим оних који су експлицитно дозвољени Creative Commons лиценцом која је наведена на почетку публикације."

"Sva prava zadržava izdavač. Zabranjena je svaka upotreba ili transformacija elektronskog dokumenta osim onih koji su eksplicitno dozvoljeni Creative Commons licencom koja je navedena na početku publikacije."

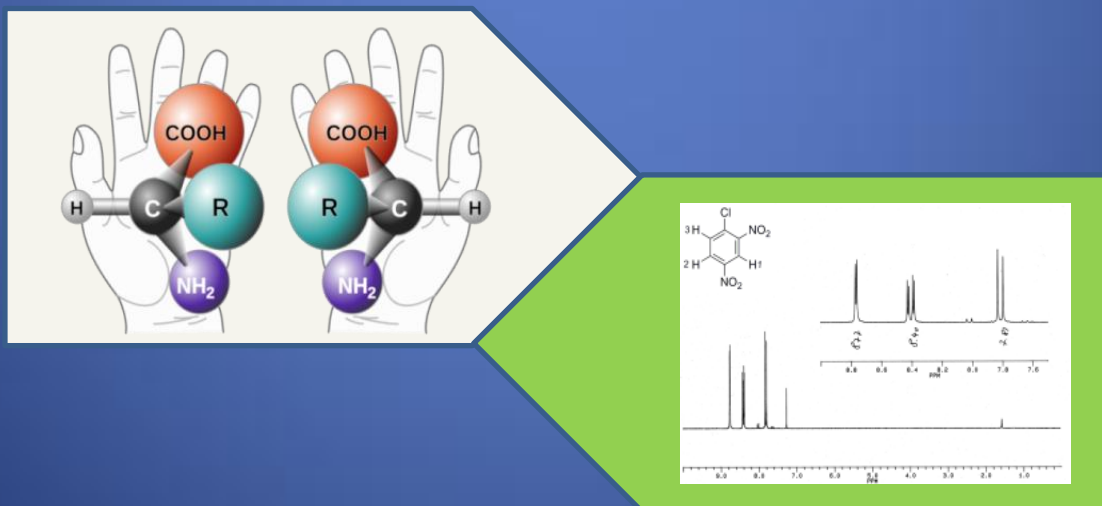


УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ



ЗБИРКА РЕШЕНИХ ЗАДАТАКА ИЗ ОРГАНСКЕ ХЕМИЈЕ – СТЕРЕОХЕМИЈА И НМР –

др Марија Сакач
др Ксенија Павловић



НОВИ САД, 2023.



Универзитет у новом саду
Природно-математички факултет
Департман за хемију, биохемију и
заштиту животне средине



др Марија Сакач, др Ксенија Павловић

**ЗБИРКА РЕШЕНИХ ЗАДАТАКА ИЗ ОРГАНСКЕ ХЕМИЈЕ
– СТЕРЕОХЕМИЈА И НМР –**

Нови Сад, 2023.

Назив уџбеника: ЗБИРКА РЕШЕНИХ ЗАДАТАКА ИЗ ОРГАНСКЕ ХЕМИЈЕ

- СТЕРЕОХЕМИЈА И НМР

Аутори: Др Марија Сакач, редовни професор

Природно-математички факултет

Универзитет у Новом Саду

Др Ксенија Павловић, ванредни професор

Природно-математички факултет

Универзитет у Новом Саду

Рецензенти: Др Андреа Николић, ванредни професор

Природно-математички факултет

Универзитет у Новом Саду

Др Ана Пилиповић, ванредни професор

Медицински факултет

Универзитет у Новом Саду

Издавач: Природно-математички факултет

Универзитет у Новом Саду

Главни и одговорни уредник: Др Милица Павков Хрвојевић, редовни професор, декан

Природно-математичког факултета у Новом Саду

Збирка задатака (електронско издање) је одобрена за употребу одлуком Наставно-научног већа Природно-математичког факултета у Новом Саду на 26. седници одржаној 14.12.2023. године (решење број 0602-07-406/23-8 од 21.12.2023. године).

CIP - Каталогизација у публикацији
Библиотека Матице српске, Нови Сад

547(075.)(076)

САКАЧ, Марија, 1959-

Збирка решених задатака из органске хемије [Електронски извор] : стереохемија и НМР / Марија Сакач, Ксенија Павловић. - Нови Сад : Природно-математички факултет, 2023

Начин приступа (URL):

https://www.pmf.uns.ac.rs/studije/epublikacije/hemija/sakac_pavlovic_zbirka_resenih_zadataka_iz_organse_hemije.pdf. - Опис заснован на стању на дан 27.12.2023. - Насл. са насловног екрана. - Библиографија.

ISBN 978-86-7031-647-8

1. Павловић, Ксенија, 1979-

а) Органска хемија

COBISS.SR-ID 134073353

Предговор

Збирка решених задатака из органске хемије – стереохемија и НМР је настала као резултат вишегодишњег рада аутора на предмету Органска хемија III на Природно-математичком факултету Универзитета у Новом Саду, и у потпуности покрива градиво поменутог предмета. Стога она је првенствено намењена студентима Основних академских студија хемије којима је овај предмет обавезан и којима треба да помогне у савлађивању градива из органске стереохемије и НМР спектроскопије. Аутори верују да ће ова збирка бити од користи и студентима других студијских програма који се током студија сусрећу са стереохемијом органских молекула и НМР спектроскопијом.

Захваљујемо се рецензентима који су пажљиво и темељно прегледали рукопис и исправили грешке. Но, вероватно има и неких нејасноћа и пропуста. Стога би аутори били захвални свима који би својим примедбама и сугестијама помогли да се ти недостаци уклоне.

У Новом Саду, 2023.

Аутори

САДРЖАЈ

I.	СТЕРЕОХЕМИЈА	
	I.1. Задаци.....	2-32
	I.2. Решења.....	33-73
II.	НМР СПЕКТРОСКОПИЈА	
	II.1. Задаци.....	75-82
	II.2. Решења.....	83-91
III.	ПРИЛОГ.....	92-96
	ЛИТЕРАТУРА.....	97

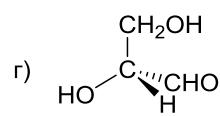
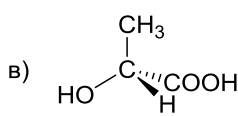
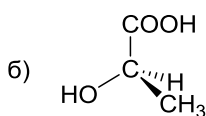
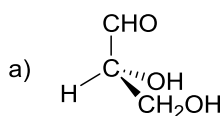
I. СТЕРЕОХЕМИЈА

I.1. ЗАДАЦИ

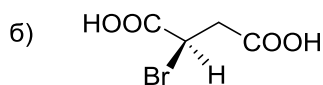
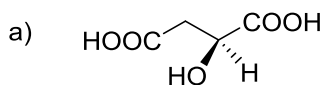
1. Дефинишите појмове:

- а) конституциони изомери;
- б) стереоизомери;
- в) конформациони изомери;
- г) конформација;
- д) конфигурација;
- ђ) конституција;
- е) енантиомери;
- ж) дијастереомери.

2. Доле дате структуре представите Фишевром пројекционом формулом.



3. Доле дате структуре представите Њумановом (најстабилнију конформацију) и Фишевром пројекционом формулом.

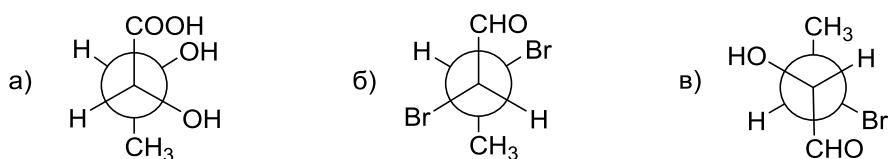


I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

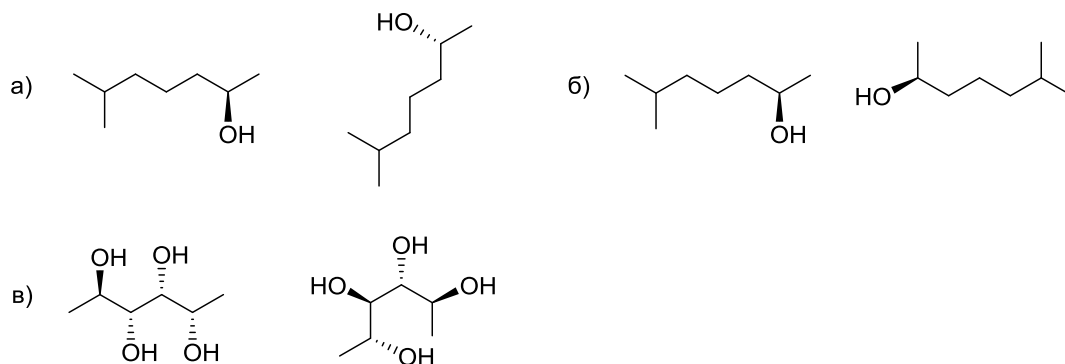
4. Доле дате структуре представите дијагоналном и Фишеровом пројекционом формулом.



5. Доле дате структуре представите Фишеровом пројекционом формулом.

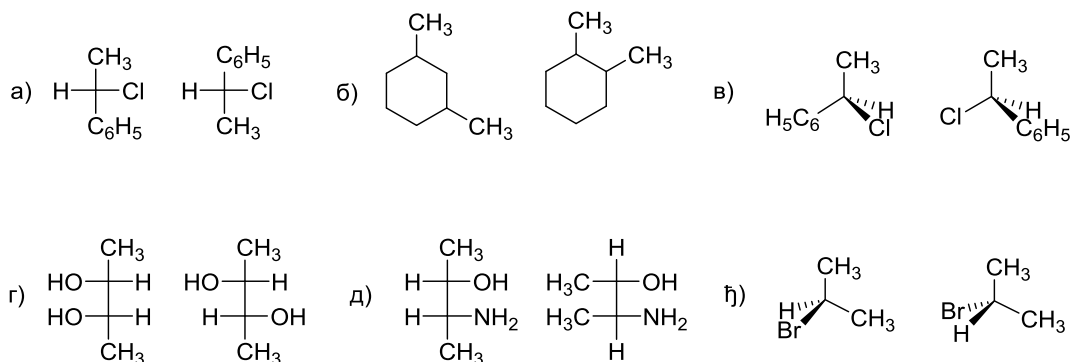


6. Ниже је приказано неколико парова једињења. Да ли су они изомери или идентичне структуре?

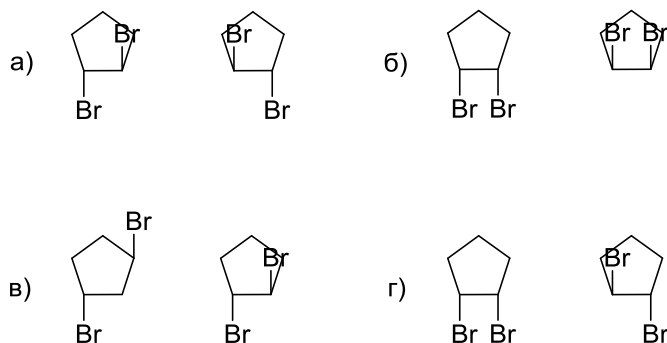


7. За дате парове одредите да ли спадају у конституционе изомере, стереоизомере или имају идентичне структуре. Код стереоизомера назначите о ком се типу стереоизомера ради (енантиомери или дијастереомери).

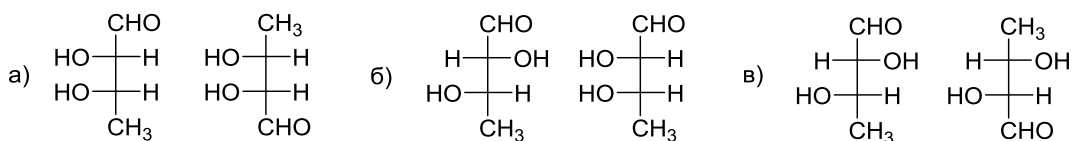
I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ



8. За сваки пар приказаних структура одредите да ли су они конституциони изомери, енантиомери, дијастереомери или идентични молекули.

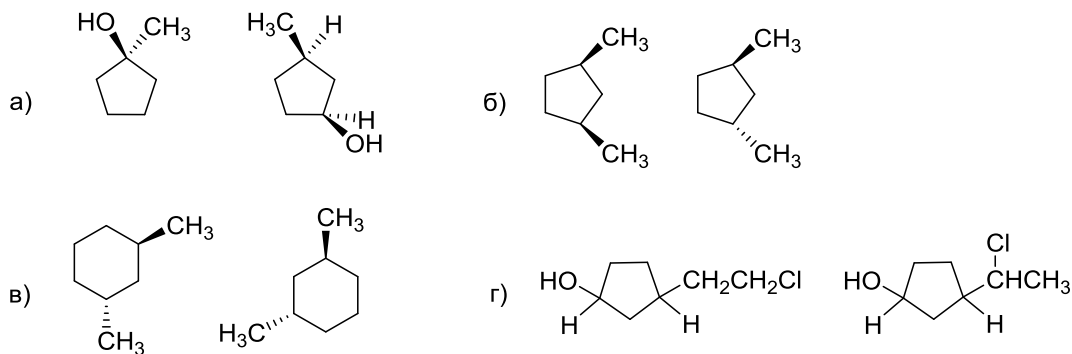


9. За дате парове молекула одредите у ком стереохемијском односу стоје (енантиомери, дијастереомери или идентичне структуре).

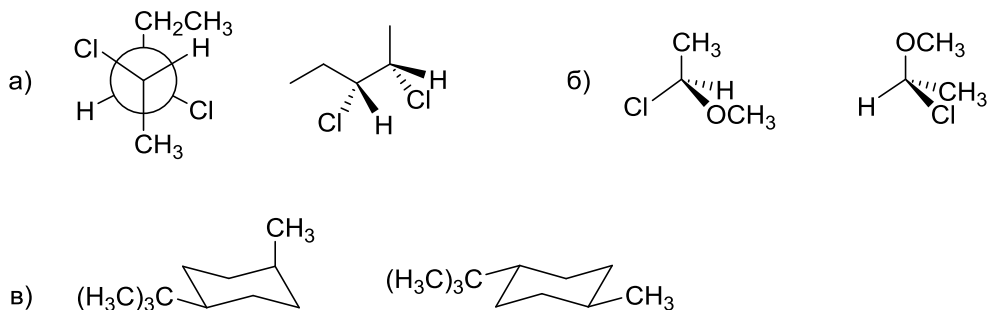


10. За дате парове одредите да ли спадају у конституционе изомере или стереоизомере. Код стереоизомера назначите о ком се типу стереоизомера ради (енантиомери или дијастереомери).

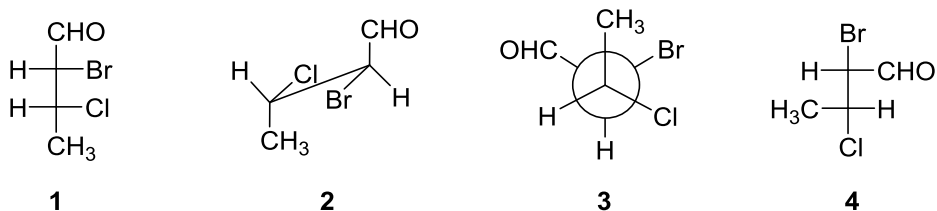
I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ



11. За дате парове одредите да ли спадају у стереоизомере или су у питању идентичне структуре. Код стереоизомера назначите о ком се типу стереоизомера ради (енантиомери или дијастереомери).



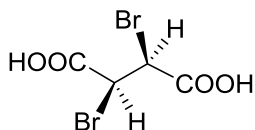
12. У ком стереохемијском односу (идентичан, енантиомер или дијастереомер) стоје структуре 2, 3 и 4 према структури 1?



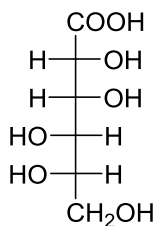
13. Набројте основне напоне који се могу јавити у алканима и објасните због чега се јављају.

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

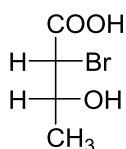
14. Доле је дата структура једне од стереоизомernih 2,3-дибромћилибарних киселина. Прикажите дато једињење Фишеровом пројекционом и Њумановом формулом (најстабилнију конформацију).



15. Доле дато једињење прикажите клинастом формулом у степеничастој конформацији.



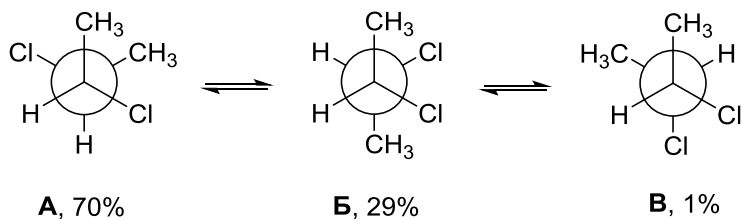
16. Дати молекул који је приказан Фишеровом пројекционом формулом прикажите Њумановом формулом у најстабилнијој конформацији.



17. Њумановим формулама прикажите структуре како је доле описано.
- Стабилнију еклипсну конформацију 2,3-диметилбутана, посматрану дуж C2–C3 везе.
 - Степеничасту конформацију пропан-2-ола, посматрану дуж C1–C2 везе.
 - Нестабилнију степеничасту конформацију 2-метилбутана, посматрану дуж C2–C3 везе.

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

- г) Еклипсну конформацију 2-хлорпропана, посматрану дуж C1–C2 везе.
- д) Најстабилнији конформер 3-метилхексана, посматран дуж C3–C4 везе.
- ђ) Најстабилнији конформер 1,2-диброметана.
- е) Најстабилнију конформацију етанала.
18. а) Нацртајте све граничне конформације 2,3-диметилбутана које настају при ротацији око C2–C3 везе.
- б) Означите која је конформација најнестабилнија и објасните зашто.
19. Њумановим формулама нацртајте конформере:
- а) (2*S*,3*R*)-3-бромбутан-2-ола који настају при ротацији око C2–C3 везе;
- б) (2*R*,3*S*)-2-бром-3-хлорбутана који настају при ротацији око C2–C3 везе.
20. На доњој шеми су приказани конформери (2*S*,3*S*)-2,3-дихлорбутана и њихов процентни удео у конформационој смеси. Објасните зашто је конформер **B** најмање заступљен, а конформер **A** најзаступљенији у тој смеси.

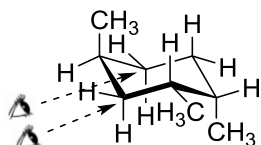


21. Набројте основне напоне који се јављају у циклоалканима и објасните због чега се јављају.
22. У молекулу циклопропана валенциони угао износи 105°. Објасните дату чињеницу, с обзиром да угао код једнакостраничног троугла износи 60°.

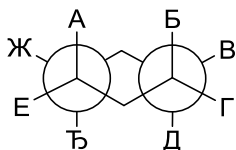
I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

23. Иако је циклопропан засићено једињење његова реактивност је слична са реактивношћу незасићених једињења. Објасните дату чињеницу.

24. а) Нацртајте Њуманову формулу ниже приказаног молекула из назначене перспективе.



б) На доле приказаној Њумановој формули, које од група обележених словима од А до Ж припадају метил-групама молекула приказаног под 24.а)?



25. Нацртајте две конформације столице:

а) *транс*-1,4-диметилциклохексана;

б) *цис*-1,3-диметилциклохексана;

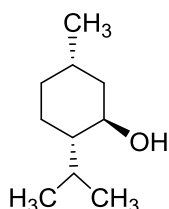
в) *цис*-4-метилциклохексанола

и напишите који је конформер стабилнији и зашто.

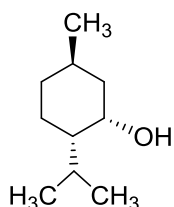
26. Конформационим формулама представите конформациону равнотежу код *цис*-1,3-дихлор-4,4-диметилциклохексана. Означите који је конформер стабилнији и објасните зашто.

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

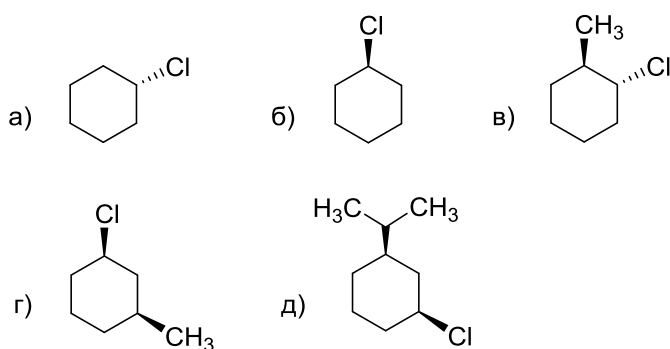
27. Доле је дата структура (-)-изоментола. Користећи конформационе формуле објасните која ће конформација бити стабилнија и зашто.



28. Доле је дата структура (+)-неоментола. Користећи конформационе формуле објасните који ће конформер бити заступљенији у конформационој смеси и зашто.

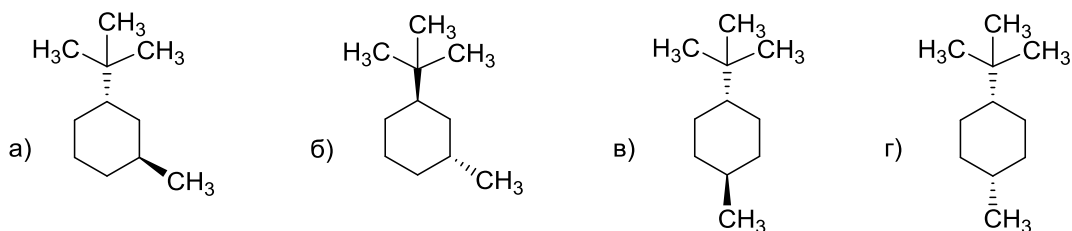


29. Доле дате структуре представите у најстабилнијим конформацијама.



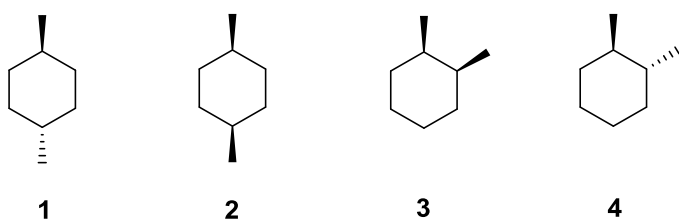
30. Доле дате структуре представите у најстабилнијим конформацијама.

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ



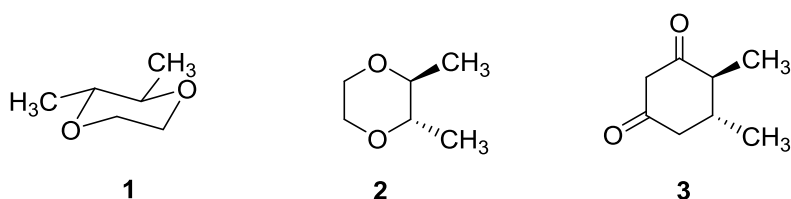
31. а) Нацртајте конформације најниже енергије доле приказаних молекула (1-4).

б) Поређајте дате молекуле по опадајућем броју косих (синклиналних) интеракција *n*-бутановог типа.



32. а) Која од доле приказаних једињења 1-3 представљају стереоизомере и о ком се типу стереоизомера ради?

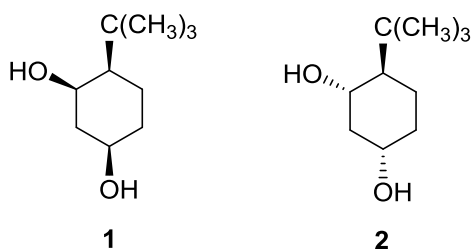
б) Једињење 2 представите у најстабилнијој конформацији.



33. Који од стереоизомера 1,4-циклохександикарбоксилне киселине може да гради циклични анхидрид и из које конформације циклохексановог прстена је то могуће?

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

34. Објасните експериментални налаз да једињење **1** може да гради интрамолекулску водоничну везу, а једињење **2** само међумолекулску.

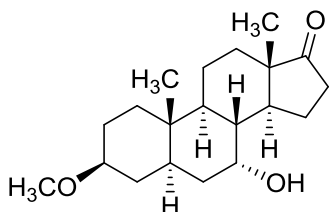


35. а) Конформационим формулама прикажите оба стереоизомера декалина (бицикло[4.4.0]декана).
б) Који стереоизомер декалина је стабилнији и зашто?
36. На датој структури стероидног језгра додајте супституенте како је доле дато и напишите IUPAC–ово име таквог једињења.

- 3 β хидроксилну-групу,
7 α метил-групу,
12 β хидроксилну-групу и
17 кето-групу.



37. а) Напишите систематско име стероидног једињења чија је структура дата ниже.
б) Одредите да ли је метокси-група у положају 3 екуаторијалне или аксијалне оријентације (за овај одговор послужите се конформационим приказом молекула)?

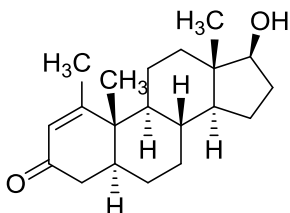


I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

38. Метенолон је лек који се користи као стероидни анаболик, а формула му је дата ниже.

а) Напишите IUPAC-ов назив овог лека.

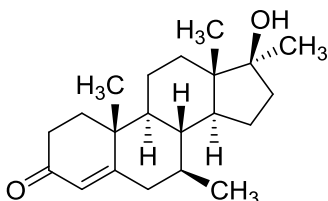
б) Звездицама означите све асиметричне центре који су присутни у молекулу.



39. Калустерон је лек који се користи као стероидни анаболик, а формула му је дата ниже.

а) Напишите IUPAC-ов назив овог лека.

б) Звездицама означите све асиметричне центре који су присутни у молекулу.



40. Конформационим формулама представите:

а) 2 α ,3 β ,12 α -трихидрокси-5 α -андростан-17-он;

б) 3 β ,7 α -дихидрокси-11 β -метокси-5 α -андростан;

в) 5 α -андростан-3 β ,17 β -диол;

г) 3 α ,11 β -дихидрокси-5 β -андростан.

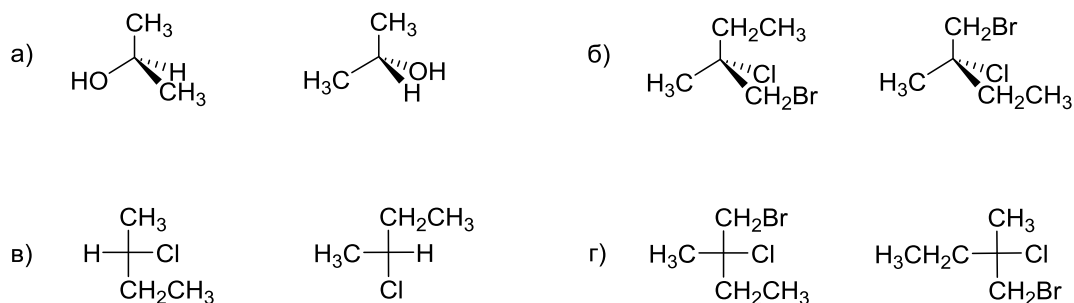
41. Дефинишите појмове:

а) асиметричан центар;

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

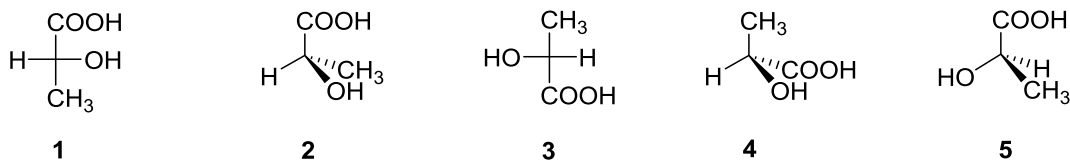
- б) оса хиралитета;
- в) атропоизомери;
- г) рацемска смеша;
- д) квазирацемати;
- ђ) конгломерат;
- е) рацемат;
- ж) рацемизација;
- з) оптичка чистоћа.

42. Да ли следећи парови структура представљају идентичне молекуле или парове енантиомера?



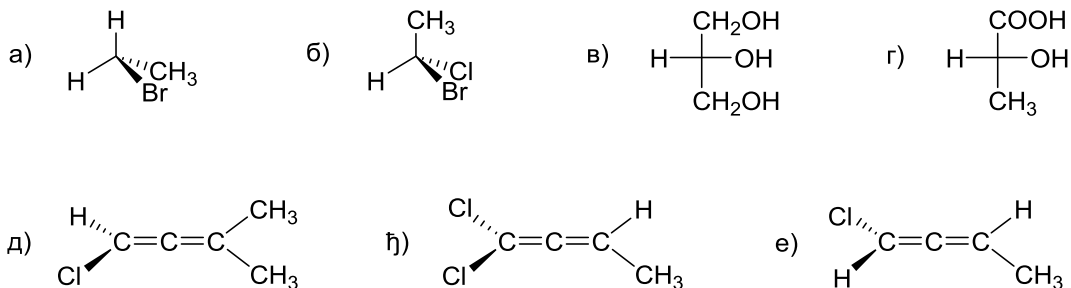
43. Један од стереоизомера млечне киселине представљен је формулом **1**.

- а) Које од једињења представљених формулама **2**, **3**, **4** и **5** је енантиомер једињења **1**.
- б) Једињење **4** представите Фишеровом пројекционом формулом.

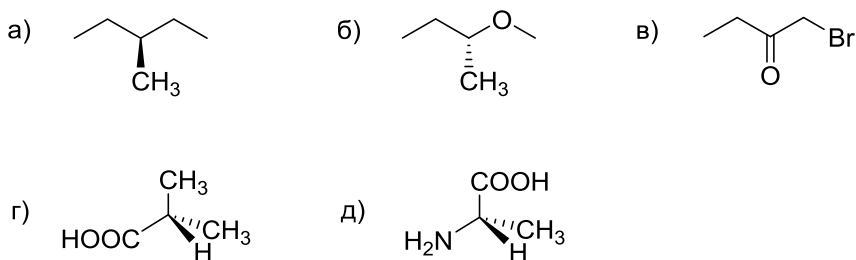


I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

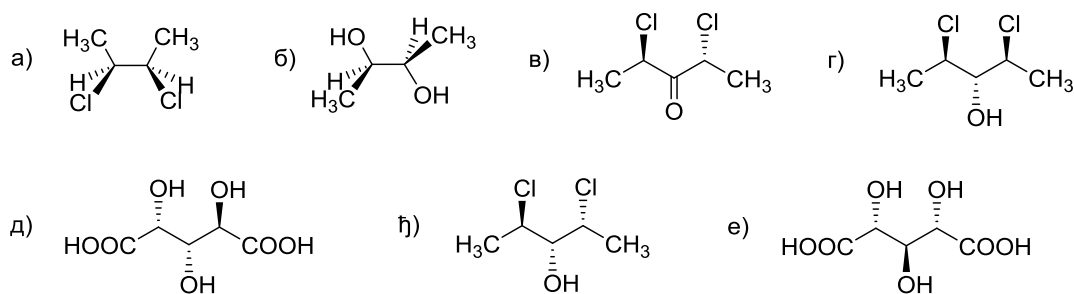
44. Које од једињења чије су структуре дате ниже има свог енантиомера? За сваки пример дајте кратко објашњење, а тамо где је могућа енантиомерија и структуру енантиомерног пара.



45. За једињења чије су структуре дате ниже одредите да ли су хирална или ахирална. Код хиралних једињења напишите о ком се типу хиралних једињења ради.

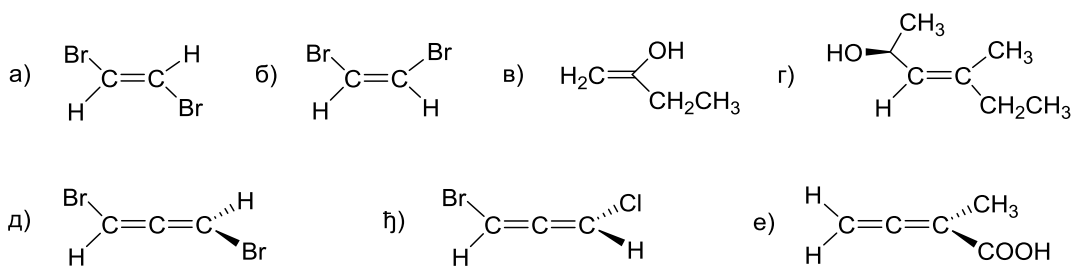


46. За једињења чије су структуре дате ниже одредите да ли су хирална или ахирална. Код хиралних једињења напишите о ком се типу хиралних једињења ради.

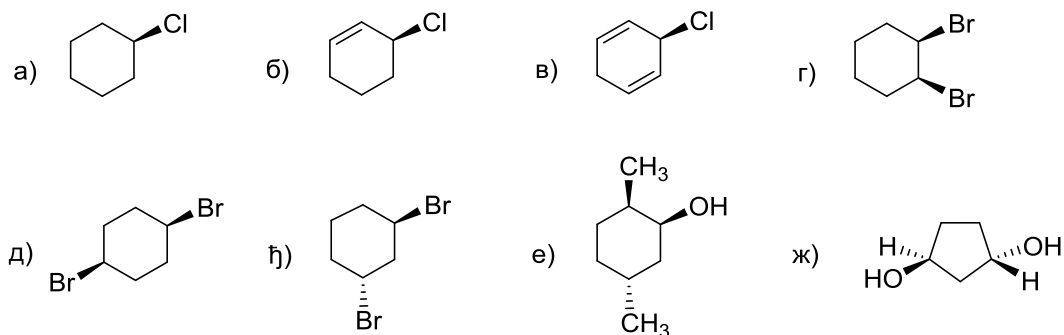


I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

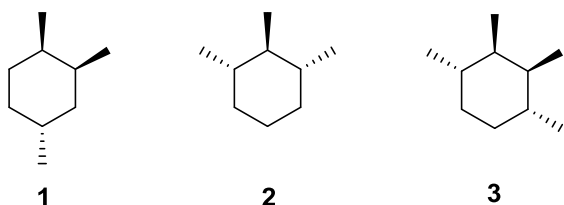
47. За једињења чије су структуре дате ниже одредите да ли су хирална или ахирална. Код хиралних једињења напишите о ком се типу хиралних једињења ради.



48. За једињења чије су структуре дате ниже одредите да ли су хирална или ахирална. Код хиралних једињења напишите о ком се типу хиралних једињења ради.



49. Ниже су приказани полисупституисани метил-деривати циклохексана (1-3).

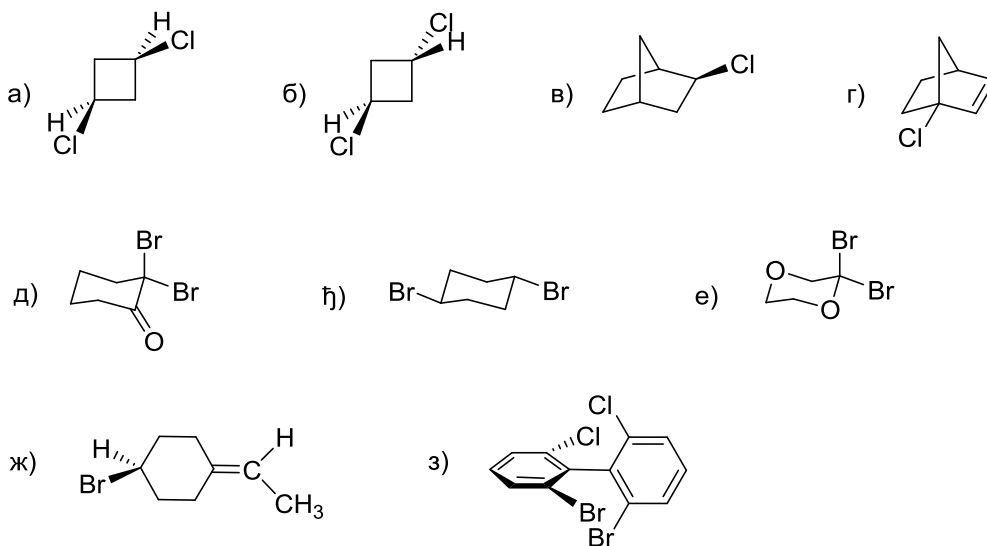


а) Које од приказаних једињења је хирално?

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

б) Нацртајте обе столичасте конформације за сваки приказани молекул (1-3) и напишите да ли су хиралне или ахиралне.

50. За једињења чије су структуре дате ниже одредите да ли су хирална или ахирална. Код хиралних једињења напишите о ком се типу хиралних једињења ради.



51. Нацртајте структуре доле датих пентадиена и напишите који од њих показује стереоизомерију. Напишите о ком се типу стереоизомерије ради и, ако је хиралан, у коју групу хиралних једињења спада.

- а) 2,4-диметилпента-2,3-диен; б) 2,4-диметилпента-1,4-диен;
 в) пента-2,3-диен; г) 3-метилпента-1,4-диен.

52. Који од датих конституционих изомера показује стереоизомерију? О ком се типу стереоизомерије ради и, ако је хиралан, у коју групу хиралних једињења спада?

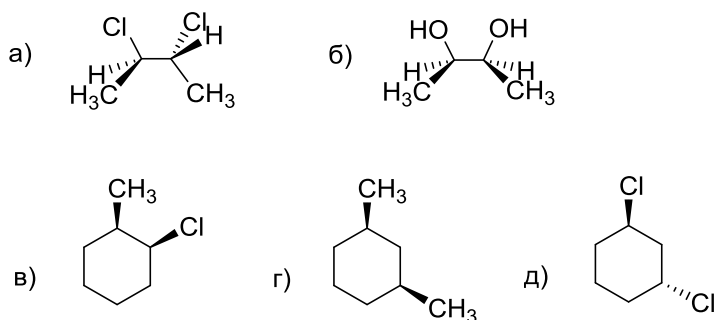
- а) 2,4-дихлорпента-1,4-диен; б) 2,4-дихлорпента-2,3-диен;
 в) 3,4-дихлорпента-1,2-диен; г) 1,1-дихлорпента-1,2-диен.

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

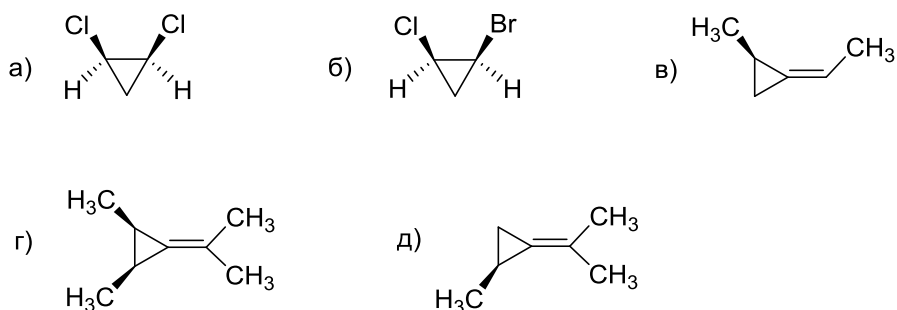
53. Која од наведених једињења показују оптичку активност? За сваки пример дајте кратко објашњење.

- а) 3-пентанол; б) (+)-3-хлор-2-бутанол; в) (-)-3-хлор-1-бутен;
 г) 1,3-диметилбензен; д) 4-бром-1-хлорциклохексан; њ) (R)-1-фенилетанол;
 е) D-млечна киселина; ж) 2-бром-2-метилпропан; з) *транс*-2-бутен;
 и) (aS)-2-хлорпента-2,3-диен; ј) L-аскорбинска киселина.

54. Која од једињења чије су структуре дате ниже су оптички активна? За сваки пример дајте кратко објашњење.



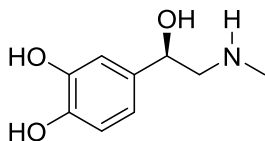
55. Која од једињења чије су структуре дате ниже су оптички активна? За сваки пример дајте кратко објашњење.



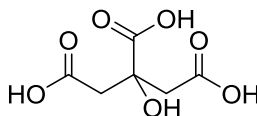
I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

56. Која од једињења чији су називи и структуре дати ниже су оптички активна? За сваки пример дајте кратко објашњење.

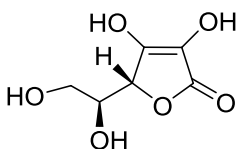
а) адреналин



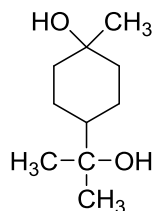
б) лимунска киселина



в) аскорбинска киселина



г) *p*-ментан-1,8-диол

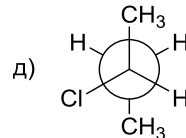
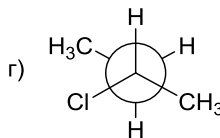
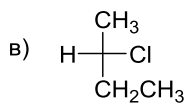
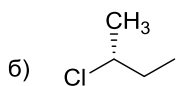
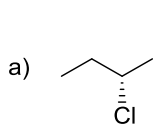


57. Фишеровом пројекцијом представите (*R*)-енантиомер следећих једињења:

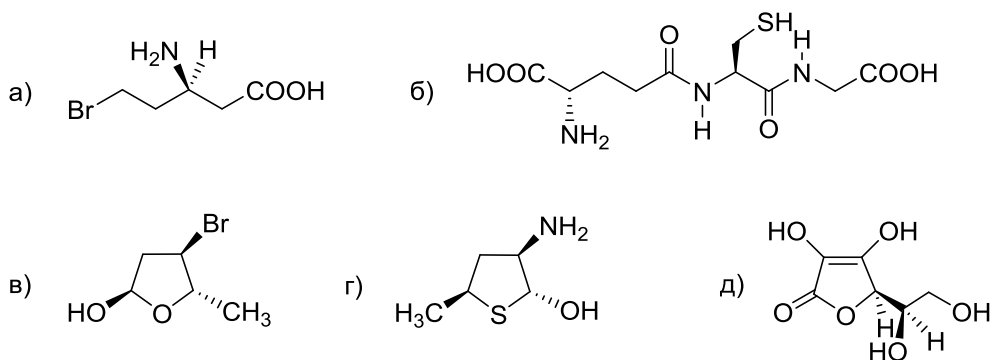
а) 2-бром-2-хлорбутана;

б) 2-хидроксипропанске киселине.

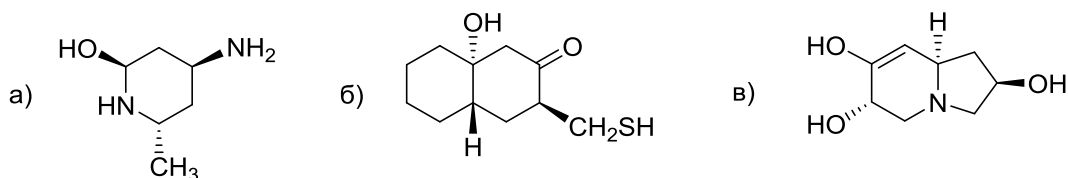
58. Означите које од доле датих структура одговарају (*R*)-2-хлорбутану, а које (*S*)-2-хлорбутану.



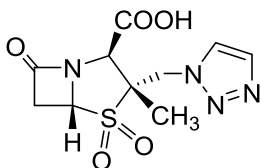
59. Одредите приоритете (користећи број 1 за групу највећег приоритета, број 2 за групу мањег приоритета.....) и *R/S* конфигурацију на свим хиралним центрима доле датих једињења.



60. Одредите приоритете (користећи број 1 за групу највећег приоритета, број 2 за групу мањег приоритета.....) и *R/S* конфигурацију на свим хиралним центрима доле датих једињења.



61. Доле је дата структура антибиотика Тазобактама. Одредите приоритете (користећи број 1 за групу највећег приоритета, број 2 за групу мањег приоритета.....) и апсолутну конфигурацију на свим стереоцентрима датог једињења.

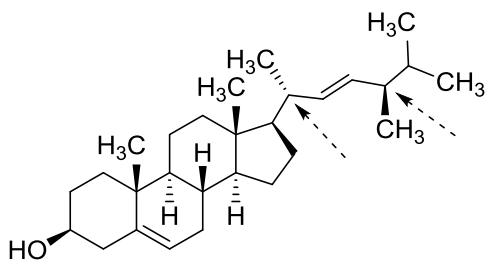


62. Доле је дата структура Брасикастерола.

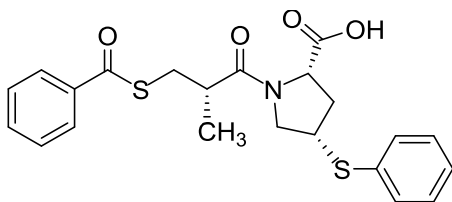
а) Звездицама означите све асиметричне угљеникове атоме на датој структури.

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

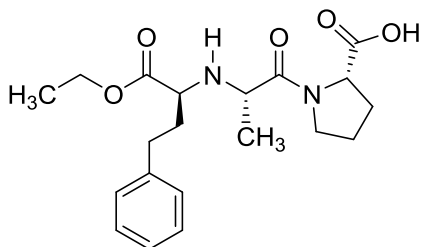
б) Одредите приоритете (користећи број 1 за групу највећег приоритета, број 2 за групу мањег приоритета...) и *R/S* конфигурацију на угљениковим атомима означеним стрелицама.



63. Доле је дата структура Зофеноприла (лек који се користи у лечењу повишеног крвног притиска). Одредите приоритете (користећи број 1 за групу највећег приоритета, број 2 за групу мањег приоритета...) и *R/S* конфигурацију на свим стереоцентрима.

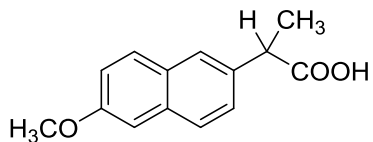


64. Доле је дата структура Еналаприла (лек који се користи у лечењу повишеног крвног притиска). Одредите приоритете (користећи број 1 за групу највећег приоритета, број 2 за групу мањег приоритета.....) и *R/S* конфигурацију на свим стереоцентрима.

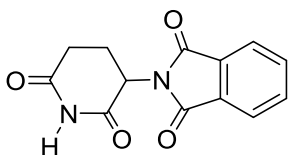


I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

65. (*S*)-Напроксен је анти-инфламаторни агенс, а његов (*R*)-енантиомер је токсичан за јетру. Доле је дата структура Напроксена. Конфигурационом формулом (користећи клин, односно испрекидане линије) прикажите (*S*)-Напроксен.



66. Доле је дата структура Талидомида. (*R*) Енантиомер датог једињења користи се као седатив, док (*S*) енантиомер има тератогено деловање. Нацртајте структуру (*S*) енантиомера (користећи клин, односно испрекидане линије).



67. А. Која изјава о једињењу (\pm)-А је нетачна?

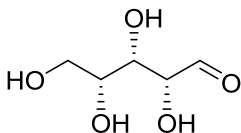
- а) Рацемат садржи једнаке уделе (+)-А и (-)-А.
- б) Ако се једињење (\pm)-А раствори, може се разложити на енантиомере.
- в) (+)-А се може третирати као (*R*)-А зато што (+) значи исто што и *R*.
- г) (+)-А и (-)-А ће ротирати раван поларизоване светлости једнако, али у супротне стране.

68. Неки узорак (*R*)-млечне киселине је 90% оптичке чистоће. Колико процената у том узорку има (*S*)-млечне киселине?

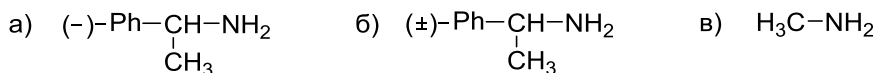
69. Неки узорак (+)-винске киселине је 72% оптичке чистоће. Колико процената у том узорку има (-)-винске киселине?

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

70. Лек Напроксен [(*S*)-2-(6-метоксинафтален-2-ил)пропанска киселина] се при синтези добија са 95%-ном оптичком чистоћом. Колики је проценат (*R*)-, а колики (*S*)-енантиомера у добијеној смеси?
71. Измерена специфична ротација смеше *L*-јабучне киселине, $[\alpha]_D = -27^\circ$, и *D*-јабучне киселине, $[\alpha]_D = +27^\circ$, износи $[\alpha]_D = -21,6^\circ$. Који је процентни састав енантиомера у тој смеси?
72. (+)-Бадемова киселина има специфичну ротацију $+160^\circ$. Колика ће бити специфична ротација смеше коју чине 40% (–)-бадемова киселина и 60% (+)-бадемова киселина?
73. Доле је дата структура *D*-ксилозе, $[\alpha]_D = +22,5^\circ$. Нацртајте енантиомер *D*-ксилозе и напишите колика би била његова специфична ротација.



74. Фракционом кристализацијом 1g (–)-етил-лактата оптичке чистоће 80%, добијено је оптички чисто једињење. Ако је (–)-енантиомер искристалисао у 100% приносу колико је грама (+)-енантиомера заостало у раствору?
75. Који би се од следећих амина могао употребити као реагенс за разлагање рацемских киселина? За сваки од доњих примера дајте коментар у вези постављеног питања.



76. Када се (*R*)-млечна киселина [(*R*)-2-хидроксипропанска киселина] подвргне деловању NaOH, након извесног времена добија се смеша која је оптички

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

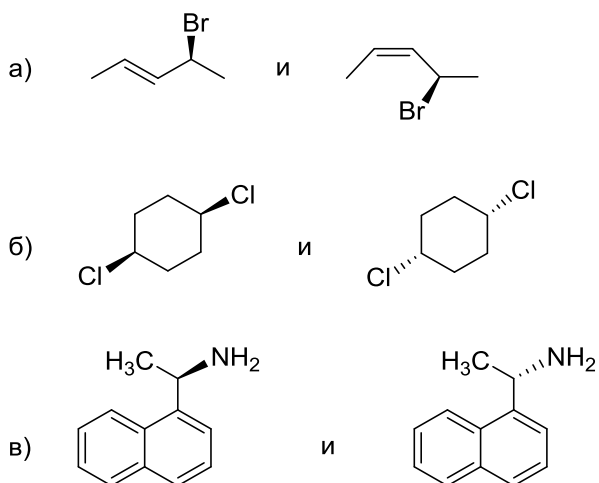
инактивна. Објасните зашто је добијена смеша оптички инактивна. (Објашњење дајте шематски и речима.)

77. Напишите структуре (*S*)-2-метилциклохексанона и (*R*)-3-метилциклохексанона и објасните које од та два једињења подлеже базно катализованој рацемизацији.

78. Фишеровом пројекционом формулом представите (*R*)-2-хидроксипутанску киселину и (*R*)-3-хидроксипутанску киселину и објасните која од те две киселине подлеже базно катализованој рацемизацији.

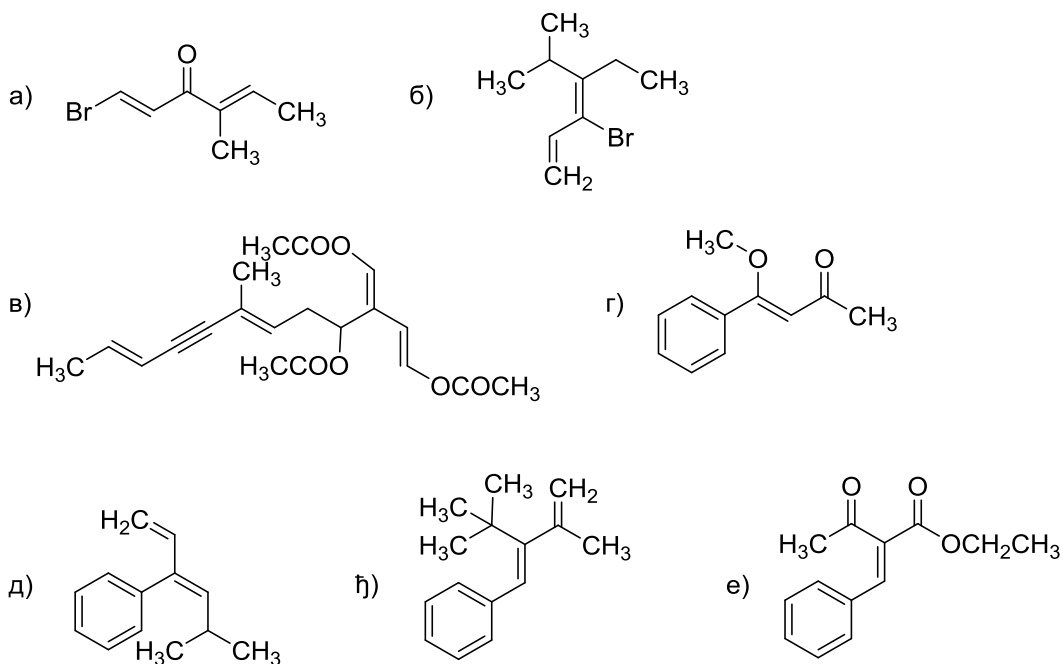
79. Шематски прикажите и речима објасните шта би се добило када би се (*2S,5R*)-2,5-диметилциклохексанон подвргнуо дејству базе.

80. Објасните да ли се следећи парови једињења могу раздвојити и ако могу предложите методу.

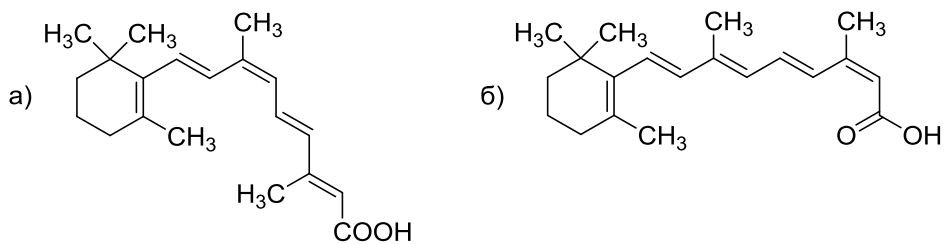


81. За доле дате структуре одредите конфигурацију на свим двоструким везама (користећи *Z/E* систем).

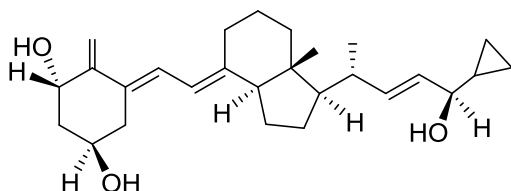
I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ



82. Доле су дате структуре Алитретиноина (а) и Изотретиноина (б) – неароматичних ретиноида који се користе за лечење тежих облика акни. Одредите конфигурацију (*Z/E*) на свим двоструким везама датих једињења.

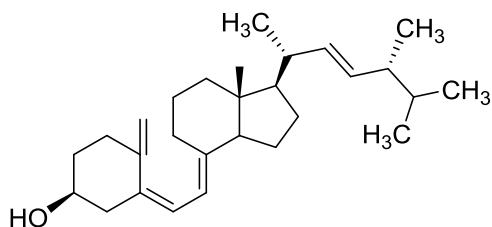


83. Ниже је дата структура Калципотриола, лека који се користи за лечење псоријазе. Одредите конфигурацију (*Z/E*) на двоструким везама датог једињења.

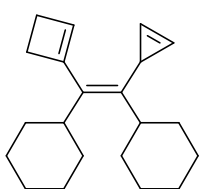


I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

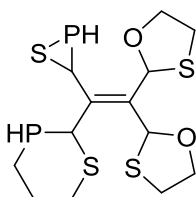
84. Ниже је дата структура Ергокалциферола (витамин Д2). Одредите конфигурацију (*Z/E*) на двоструким везама датог једињења.



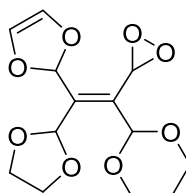
85. Које од приказаних једињења (1-4) има (*E*) конфигурацију на егзоцикличној двострукој вези?



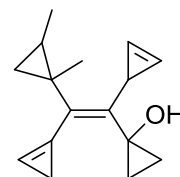
1



2

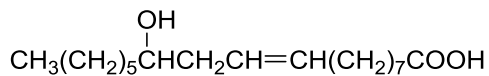


3

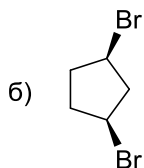
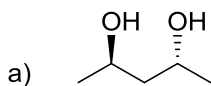


4

86. Објасните чињеницу да рицинолеинска киселина (структура дата ниже) може постојати у облику четири стереоизомера, иако молекул има само један асиметричан угљеников атом.



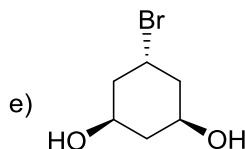
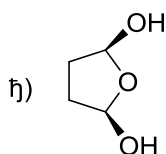
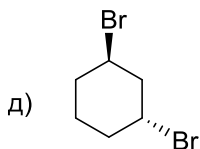
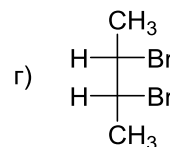
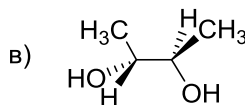
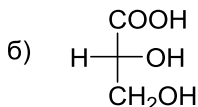
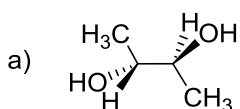
87. Нацртајте дијастереомере једињења чије су структуре дате ниже.



88. Дефинишите појмове:

- а) епимери;
- б) псеудоасиметричан угљеников атом;
- в) мезо једињење;
- г) аномери;
- д) аномерни ефекат;
- ђ) прохиралан угљеников атом.

89. За сваку од доњих структура напишите да ли је у питању мезо једињење или не.



90. Свако од доњих једињења нацртајте Фишеровом пројекционом формулом и напишите да ли је у питању мезо једињење или не.

а) (2R,3R)-2,3-дибромбутан;

б) (2R,3R)-2,3-дихлорпентан;

в) (2R,3S)-2,3-дихлорпентан;

г) (2R,4S)-2,4-дибромпентан;

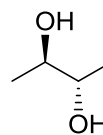
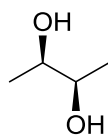
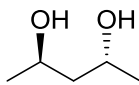
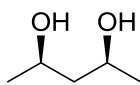
д) (2S,4S)-2,4-дибромпентан.

91. Ниже су дате структуре четири диола (1-4).

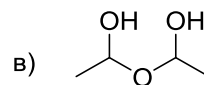
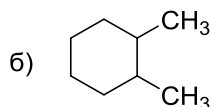
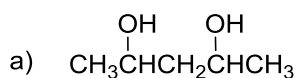
а) За сваки диол нацртајте пар тако да се на сваком стереоцентру промени конфигурација, а затим за сваки тако добијени пар молекула одредите да ли су у питању енантиомери или идентични молекули.

I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

б) Напишите који од диола приказаних под а) спада у мезо једињења.



92. Нацртајте мезо облике доле датих структура.

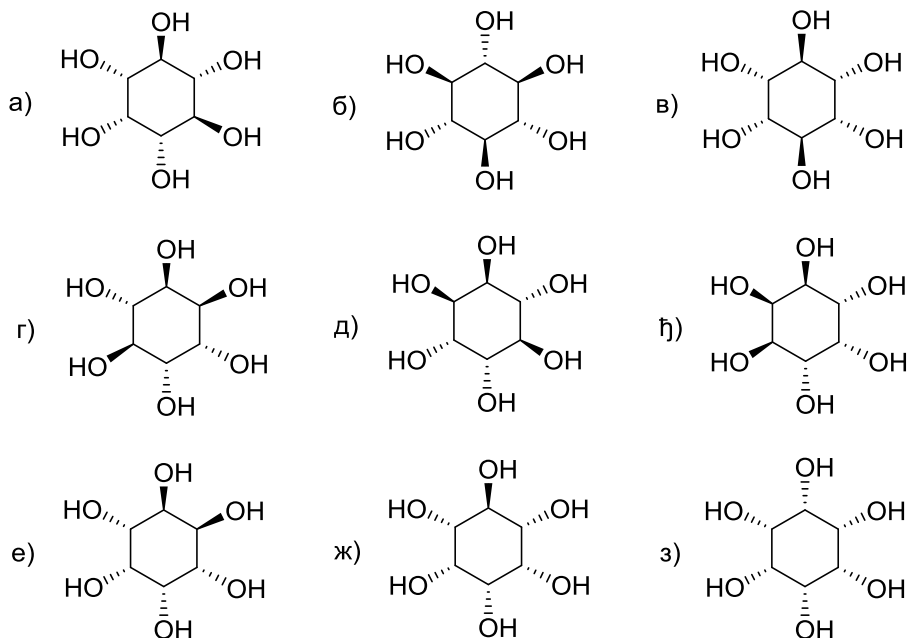


93. Нацртајте све стереоизомере 1,2-диметилциклопропана и означите који има мезо структуру.

94. Фишеровом пројекционом формулом представите само мезо једињење молекулске формуле $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$.

95. Фишеровим пројекционим формулама представите само мезо једињења молекулске формуле $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_3$ и одредите конфигурацију на псеудоасиметричним угљениковим атомима.

96. Доле су дате структуре девет стереоизомernih инозитола. Који стереоизомери су мезо једињења а који су оптички активни?



97. Да ли су следећи парови моносахарида енантиомери или дијастереомери? Код дијастереомера напишите о ком се типу дијастереомера ради.

- а) α -D-арабинопираноза и α -L-арабинопираноза;
- б) α -D-гулопираноза и β -D-гулопираноза;
- в) D-галактоза и D-глукоза.

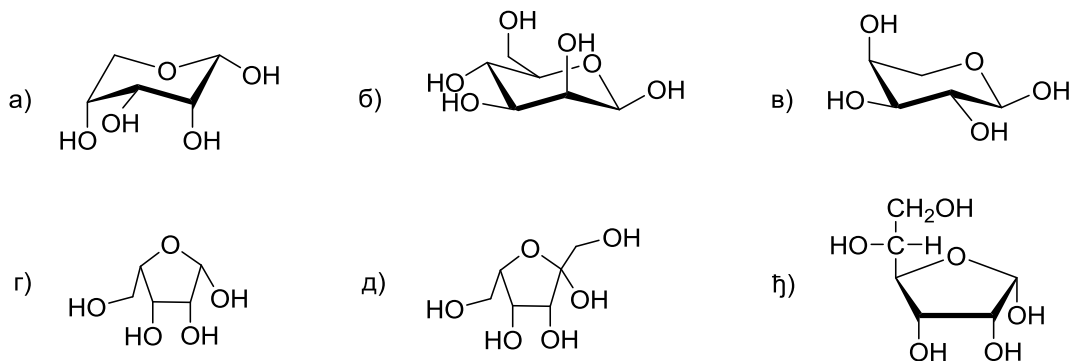
98. Милсовом, Хејвортвом и конформационом формулом (само стабилнију конформацију) нацртајте структуре доле датих моносахарида.

- а) α -D-рибопиранозе; б) β -L-рибопиранозе; в) β -D-глукопиранозе;
- г) β -L-глукопиранозе; д) α -D-галактопиранозе; е) β -D-манопиранозе.

99. Фишеровом пројекционом формулом прикажите C-2 епимер D-глукозе и напишите назив тог моносахарида.

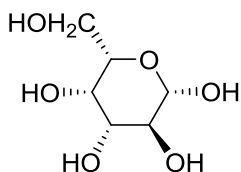
I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

100. За сваки од датих моносахарида напишите да ли припада D– или L–серији. Такође, напишите да ли спада у алдозе или кетозе.



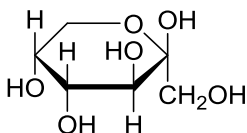
101. Доле је Милсовом формулом приказана структура једне од L-алдохексопираноза.

- Дати молекул представите конформационим формулама.
- Објасните која је конформација стабилнија.



102. Доле је Хејвртовом формулом приказана структура једне од аномерних D-фруктопираноза.

- Дати молекул представите конформационим формулама.
- Објасните која је конформација заступљенија у конформационој смеси.

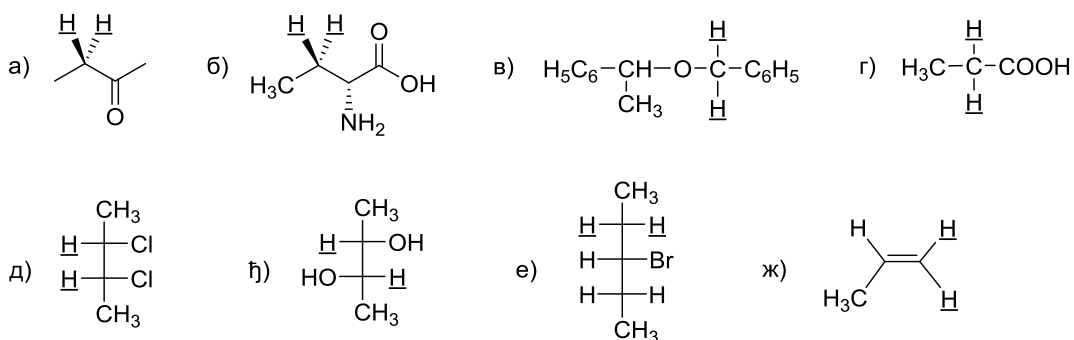


I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

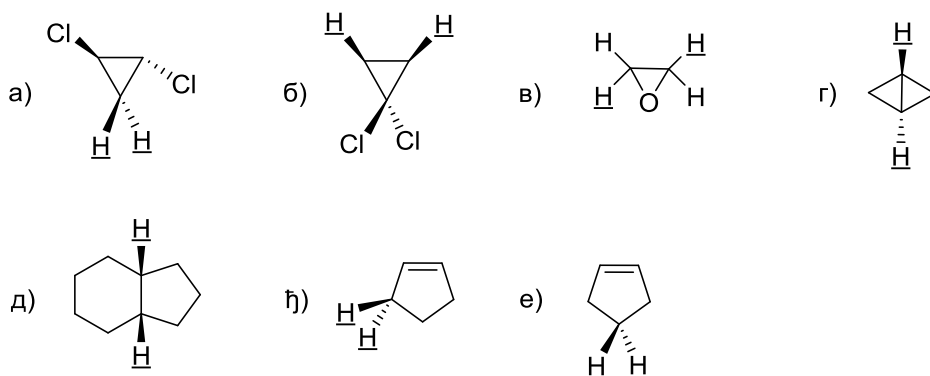
103. Шематски прикажите шта се добија када се α -D-глукопираноза третира воденим раствором киселине или базе. Како се назива ова појава?

104. Водени раствор D-глукозе представља смешу α - и β -D-глукопиранозе. Који је аномер заступљенији у смеси и зашто.

105. За означене водоникове атоме одредите да ли су хомотопни, енантиотопни или дијастереотопни.

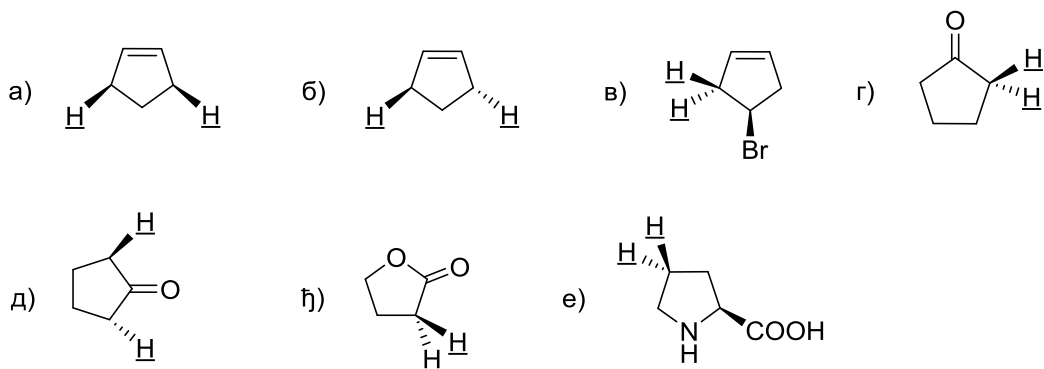


106. За означене водоникове атоме одредите да ли су хомотопни, енантиотопни или дијастереотопни.

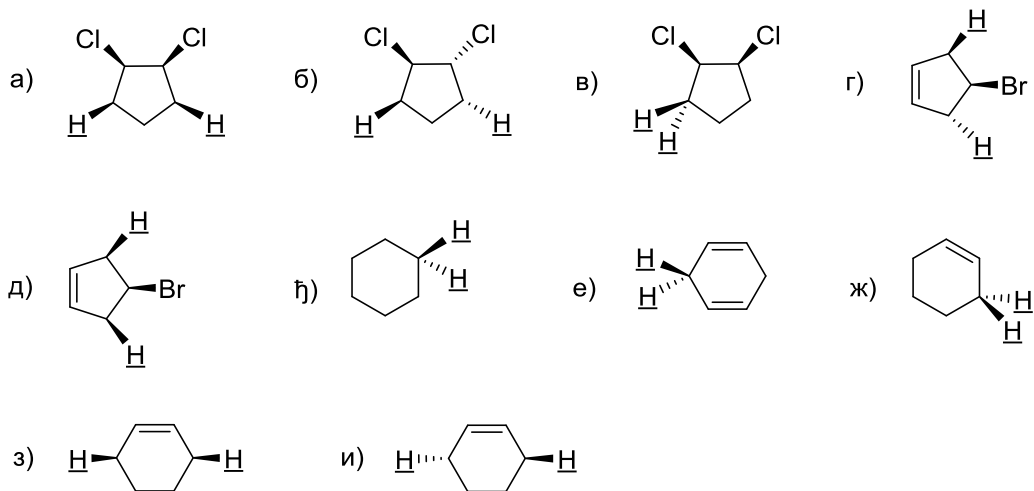


107. За означене водоникове атоме одредите да ли су хомотопни, енантиотопни или дијастереотопни.

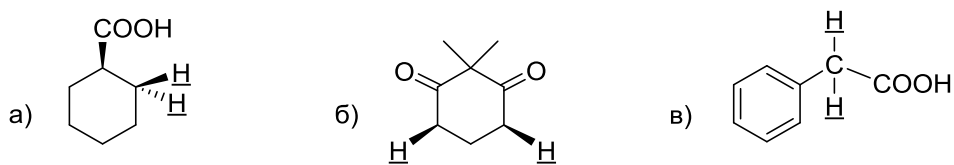
I.1. СТЕРЕОХЕМИЈА – ЗАДАЦИ

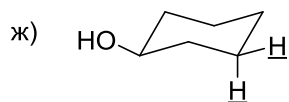
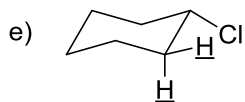
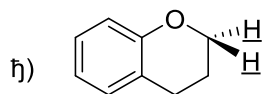
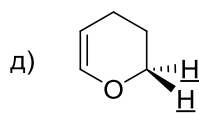
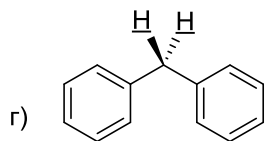


108. За означене водоникове атоме одредите да ли су хомотопни, енантиотопни или дијастереотопни.



109. За означене водоникове атоме одредите да ли су хомотопни, енантиотопни или дијастереотопни.

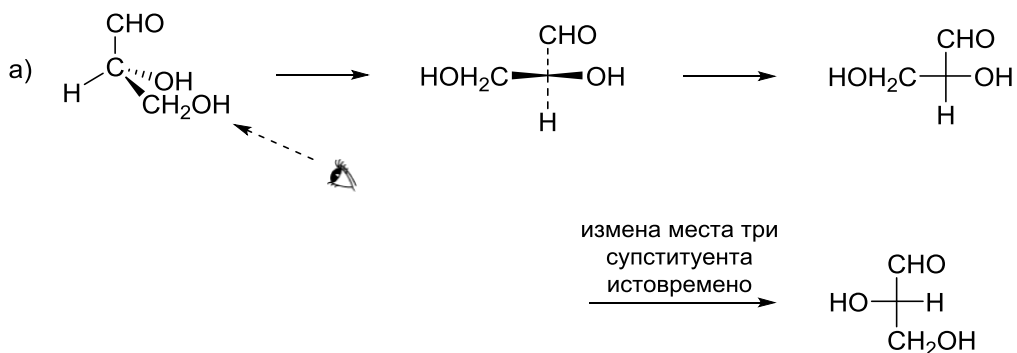




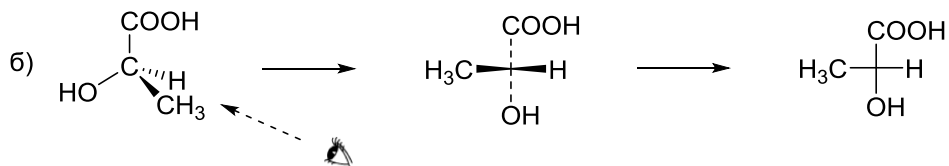
I.1. РЕШЕЊА

1. а) Конституциони или структурни изомери су молекули који имају исту бруто формулу, а различит редослед атома.
- б) Стереоиизомери или конфигурациони изомери су молекули који имају исту структуру (конституцију), а различит просторни распоред атома (различиту конфигурацију).
- в) Конформациони изомери или конформери су конформације са минимумима енергије у коме се налазе молекули неког једињења у основном стању.
- г) Конформација је ма који од неограниченог броја тренутних просторних облика које може заузети један молекул одређене конституције и конфигурације при ротацији око простих веза.
- д) Конфигурација је просторни распоред атома у молекулу.
- ђ) Конституција је редослед којим су атоми везани у молекулу.
- е) Енантиомери (оптички изомери, оптички антиподи) су стереоиизомери који се међусобно односе као предмет и лик у огледалу.
- ж) Дијастереомери су стереоиизомери који не стоје у међусобном енантиомерном односу.

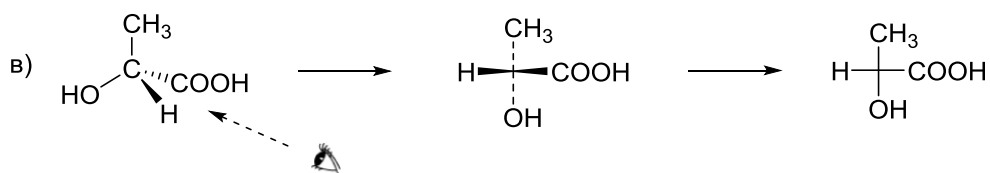
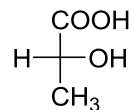
2.



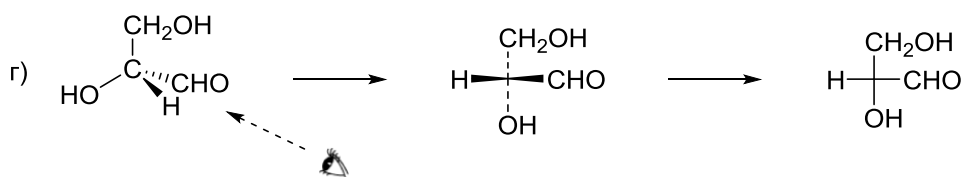
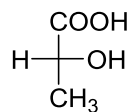
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА



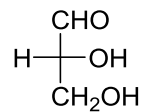
измена места три
супституента
истовремено



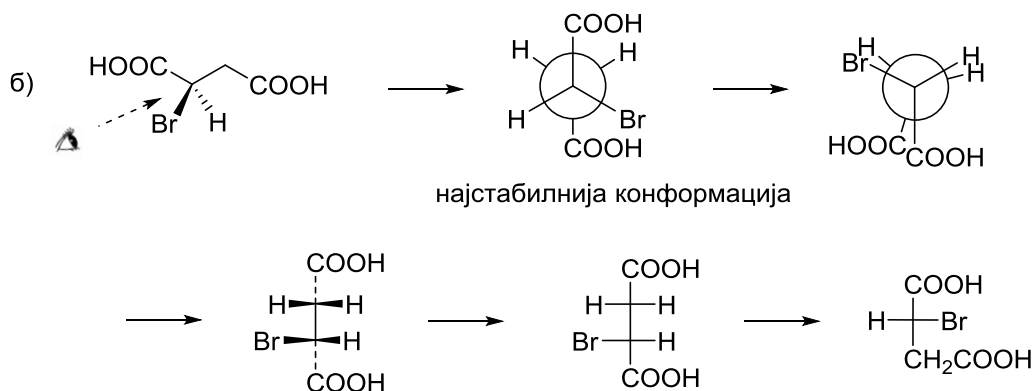
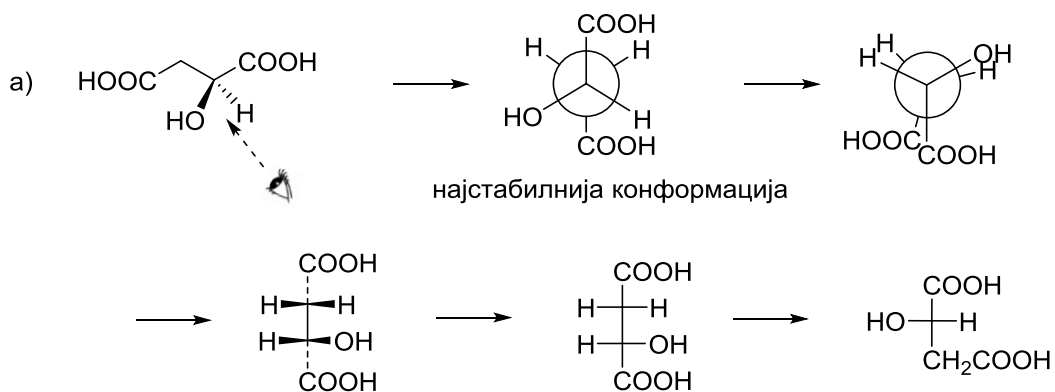
измена места три
супституента
истовремено



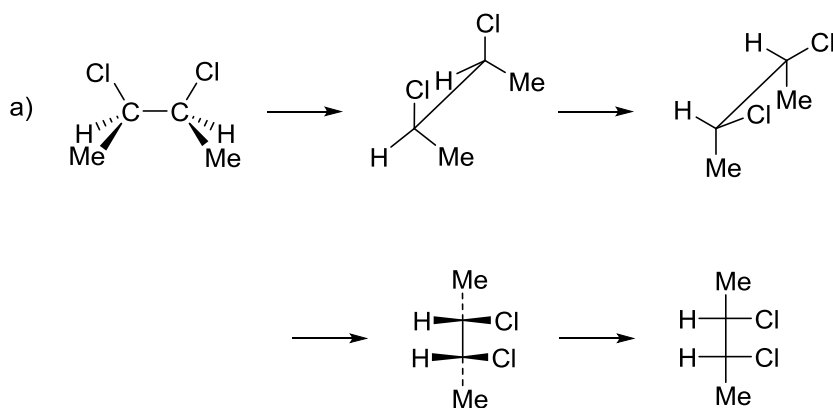
измена места три
супституента
истовремено

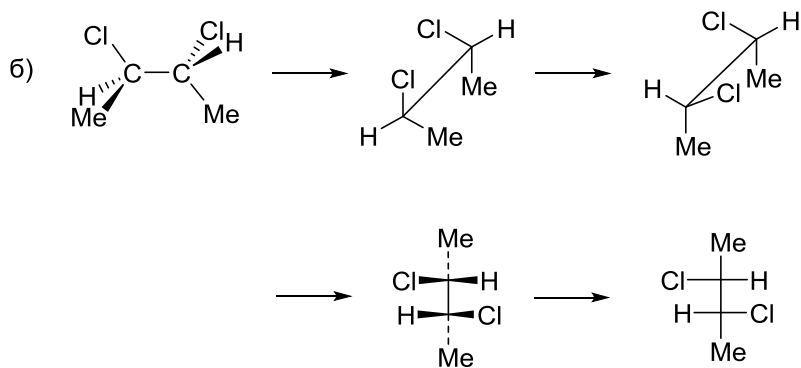


3.

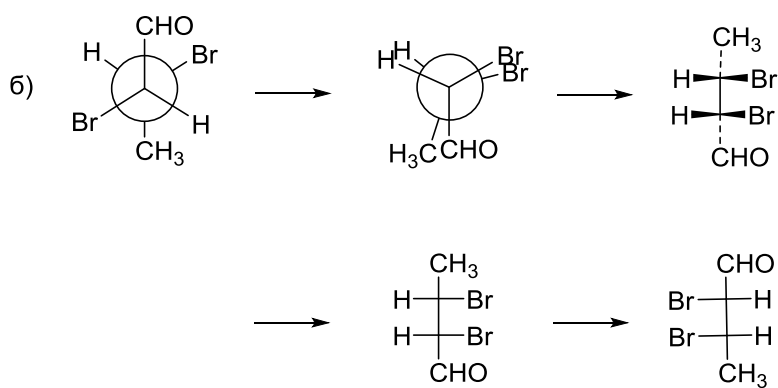
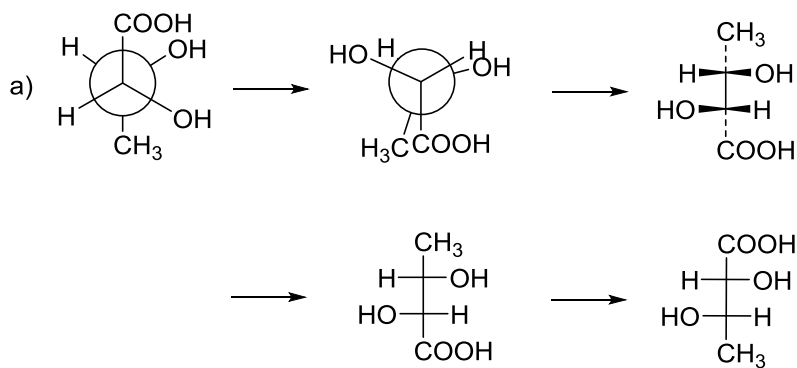


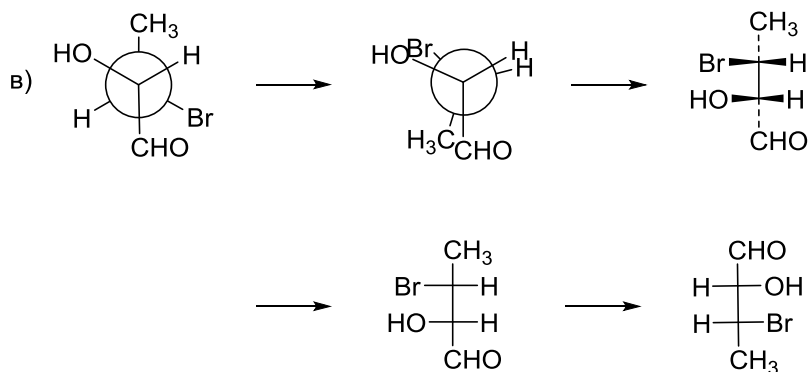
4.





5.





6.

а) идентични; б) енантиомери; в) идентични.

7.

а) стереоизомери (енантиомери); б) конституциони изомери;
 в) стереоизомери (енантиомери); г) стереоизомери (дијастереомери);
 д) стереоизомери (енантиомери); ђ) идентични.

8.

а) енантиомери; б) идентични;
 в) конституциони изомери; г) дијастереомери.

9.

а) енантиомери; б) дијастереомери; в) идентични.

10.

а) конституциони изомери; б) дијастереомери;
 в) енантиомери; г) конституциони изомери.

11.

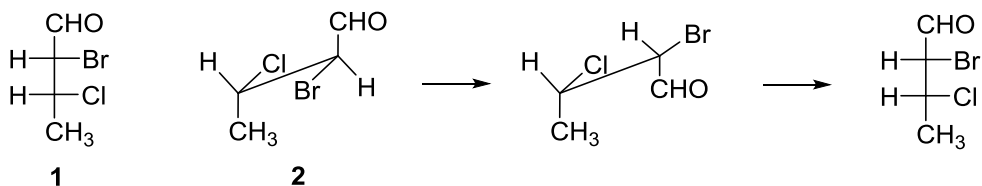
а) идентични;

б) енантиомери;

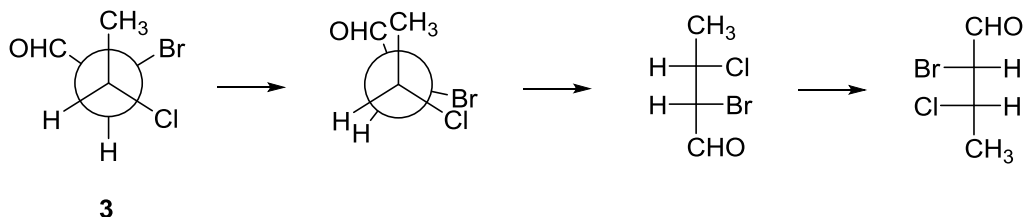
в) дијастереомери.

12.

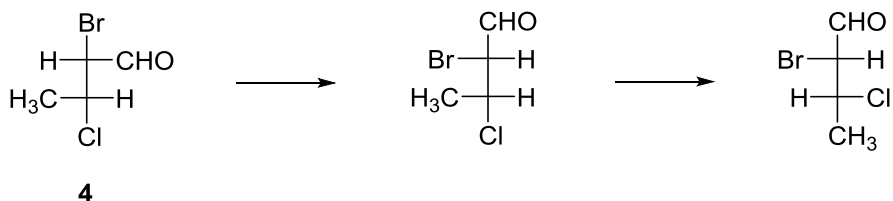
Структуре 1 и 2 су идентичне.



Структуре 1 и 3 су енантиомери.



Структуре 1 и 4 су дијастереомери.

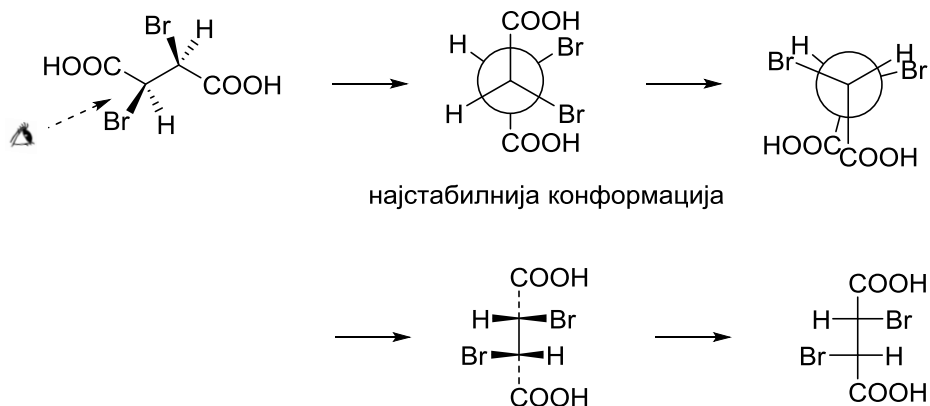


13.

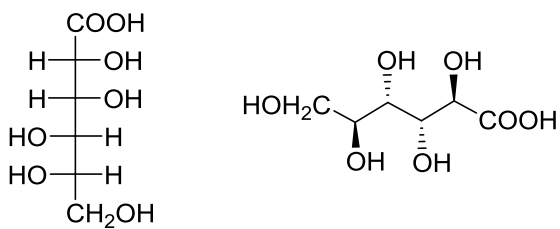
1. Стерни (ван дер Валсов) напон – јавља се када се супституенти који су везани за различите угљеникове атоме налазе на растојању које је мање од збира њихових ван дер Валсових полупречника.

2. Торзиони (Пицеров) напон – јавља се услед електростатичких одбијања електронских облака из парова вициналних σ веза када се налазе у истој равни, тј. када је торзиони (диедарски) угао 0° .

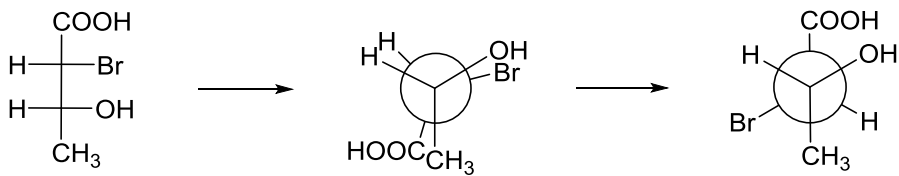
14.



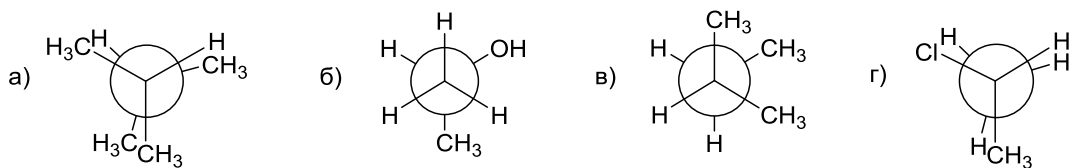
15.

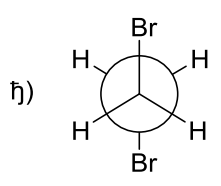
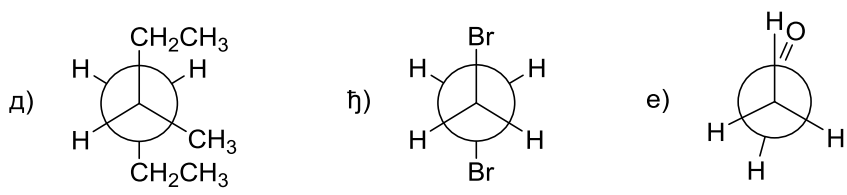


16.

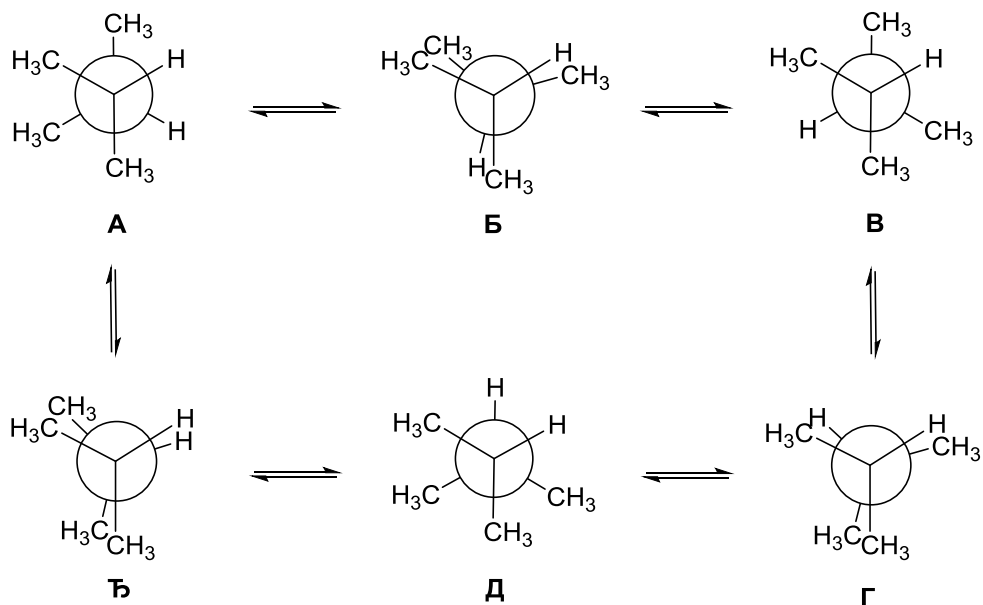


17.



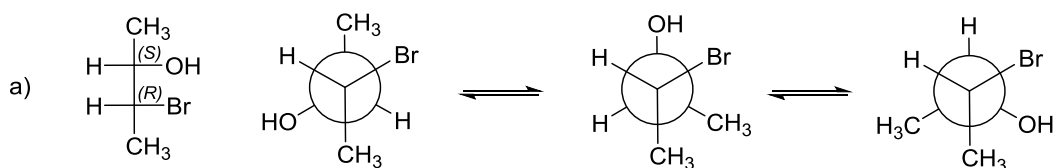


18. а)

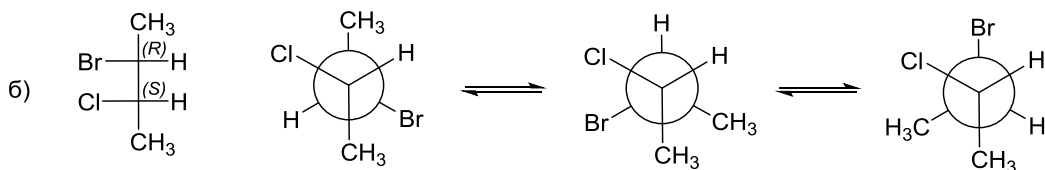


б) Све степеничасте конформације (**A**, **V** и **D**) су стабилније у односу на еклипсне (**B**, **Г** и **Ђ**). Од еклипсних конформација, најнестабилнија је она где су два пара метил-група у међусобном еклипсном положају (конформација **Ђ**), па ће код ње стерни напон бити већи него код **B** и **Г**.

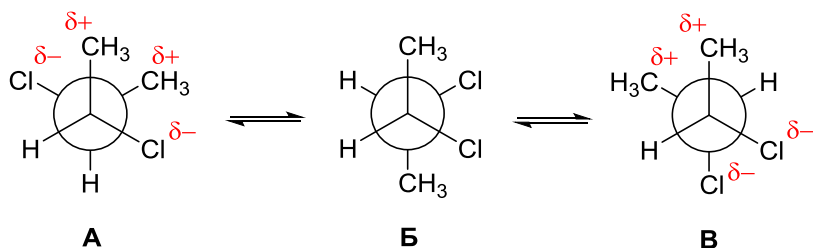
19.



I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

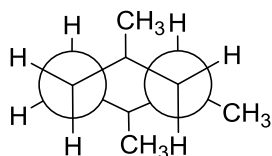


20. Конформер **A** је најзаступљенији зато што су поларни атоми хлора међусобно у антиперипланарном положају што значи да нема електростатичког одбијања, а у синклиналном су положају са метил-групама због чега постоји електростатичко привлачење. Супротно, код конформера **B** атоми хлора су у синклиналном положају због чега долази до њиховог електростатичког одбијања, а нема ни стабилизације услед дипол-дипол привлачења са метил-групама.



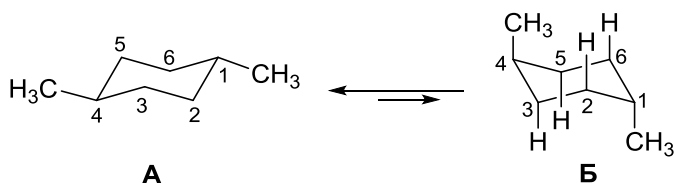
21. Део одговора је дат у задатку 13. Поред поменути два напона код циклоалкана се јавља и угаони или Бајеров напон. Он настаје услед деформације (сужавања или проширивања) валенционих углова у прстену од нормалног тетраедарског угла.
22. Према квантно-механичкој теорији у молекулу циклопропана С–С σ везе не настају колинеарним преклапањем sp^3 хибридних орбитала угљеника већ је то преклапање под углом. Услед тога се оса везе не поклапа са интернуклеарном осом и та оса није права већ изломљена линија, тзв. “банана” веза. Из тог разлога валенциони угао износи 105° .
23. Део одговора је дат у претходном задатку. „Банана” везе су знатно слабије од нормалних σ веза због чега се лако раскидају. Из тог разлога циклопропан лако подлеже реакцијама адиције, које су карактеристичне за незасићена једињења.

24. а)

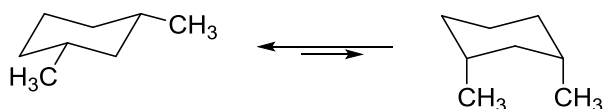


б) А, Г и Д.

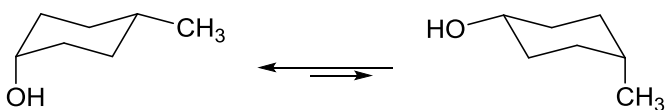
25. а) Код *транс*-1,4-диметилциклохексана стабилнији конформер је онај у којем су метил-групе у екваторијалном положају (**А**), јер су тада довољно удаљене од Н-2 и Н-6 (CH_3 на С-1), то јест Н-3 и Н-5 (CH_3 на С-4) атома. У конформеру **Б** метил-групе су у аксијалном положају и њихова удаљеност од аксијалних Н-3 и Н-5, односно Н-2 и Н-6 атома је мања од збира њихових ван дер Валсових полупречника, а то значи да су под већим дејством ван дер Валсових репулзивних сила. То су тзв. 1,3-диаксијалне интеракције или $A^{1,3}$ напон.



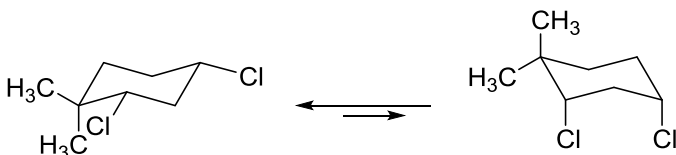
б) Код *цис*-1,3-диметилциклохексана обе метил-групе се налазе са исте стране прстена због чега ће конформер у којем су оне у аксијалним положајима бити под још већим дејством ван дер Валсових репулзивних сила него у примеру а).



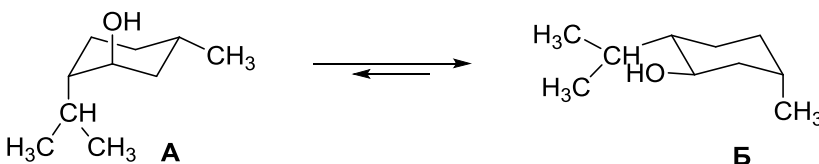
в) Код *цис*-4-метилциклохексанола имамо исти број аксијално и екваторијално везаних супституената, али су они различите волуминозности. Биће стабилнији онај конформер у којем је волуминознији супституент екваторијално оријентисан. У овом примеру је то конформер са метил-групом у екваторијалном положају јер је она волуминознија од хидроксилне-групе.



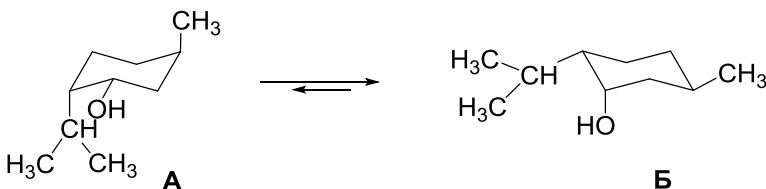
26. Стабилнији конформер је онај у којем се атоми хлора налазе у екваторијалном положају. За објашњење погледајте решења задатка 25 под а) и б).



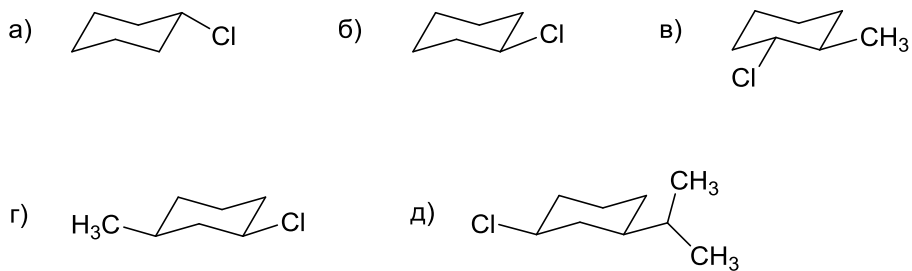
27. Код (-)-изоментола стабилнији конформер је онај у којем се изопропил- и хидроксилна-група налазе у екваторијалном положају а метил-група у аксијалном (конформер Б). Репулзивне 1,3-диаксијалне интеракције које воде дестабилизацији молекула су веће што је аксијално везани супституент волуминознији (изопропил-група је волуминознија од метил-групе).



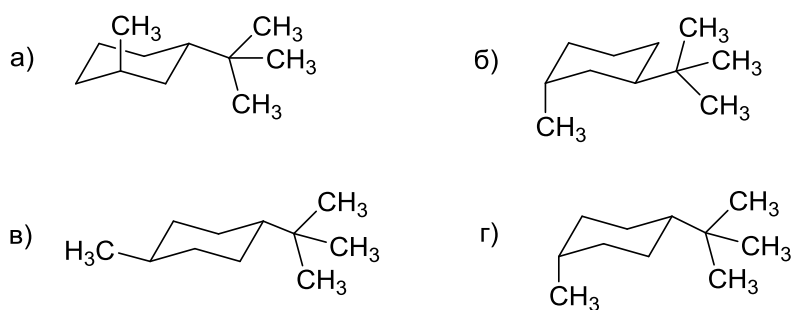
28. Код (+)-неоментола у једној циклохексановој столици су изопропил- и метил-група аксијално оријентисане, а хидроксилна-група је екваторијално везана (конформер А). Супротно је код друге столице (конформер Б). У конформационој смеси ће бити знатно заступљенији конформер Б. Погледајте објашњење у задатку 27.



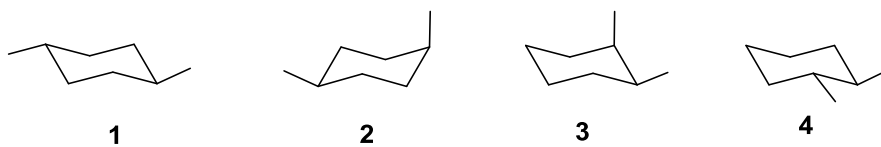
29.



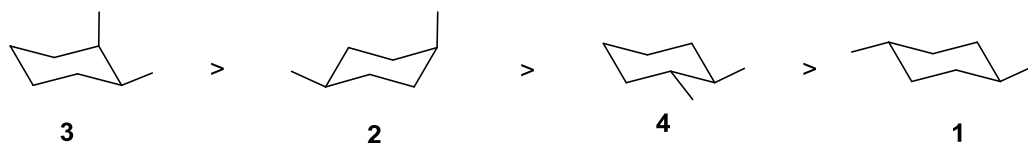
30.



31. а)

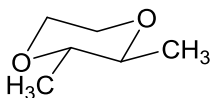


б) Молекул **3** има највећи број косих интеракција *n*-бутановог типа (9), затим следе молекул **2** (8), **4** (7) и **1** (6).

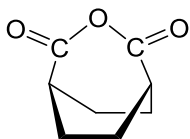


32. а) Једињења **1** и **2** су стереоизомери – енантиомери.

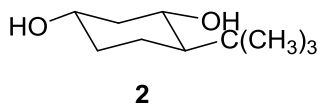
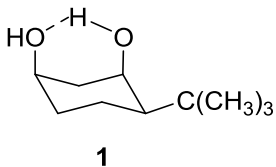
б)



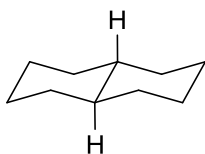
33. Циклични анхидрид може да гради само *цис*-1,4-циклохександикарбоксилна киселина и то из кривасте конформације.



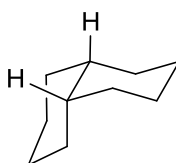
34. У стабилнијој столицастој конформацији једињења **1** обе хидроксилне групе су аксијално оријентисане и налазе се на растојању које погодује грађењу интрамолекулске водоничне везе. Код једињења **2** су хидроксилне-групе сувише удаљене једна од друге па зато могу да граде само међумолекулске водоничне везе.



35. а)

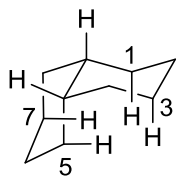


транс-декалин

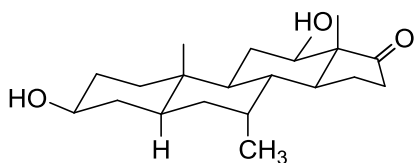


цис-декалин

б) *Транс*-декалин је стабилнији. *Цис*-декалин има три парцијалне косе конформације бутановог типа више од *транс*-декалина, а растојања између аксијалних Н-атома на С-1 и С-5, С-1 и С-7, С-3 и С-5 износе 2,0 Å што је мање од збира њихових ван дер Валсових полупречника који износи 2,4 Å.



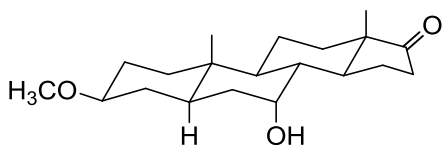
36.



3β,12β-дихидрокси-7α-метил-5α-андростан-17-он

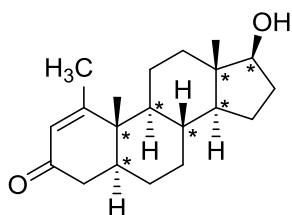
37. а) Систематско име једињења дате структуре је 7α-хидрокси-3β-метокси-5α-андростан-17-он.

б) Метокси група у положају 3 је екваторијалне оријентације.



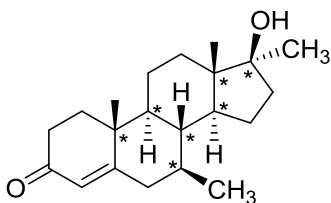
38. а) IUPAC-ов назив Метенолона је 17β-хидрокси-1-метил-5α-андрост-1-ен-3-он.

б)

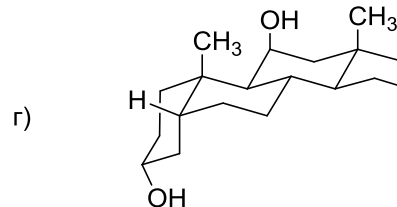
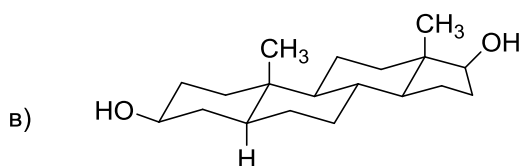
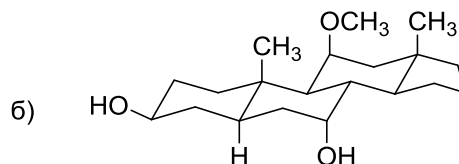
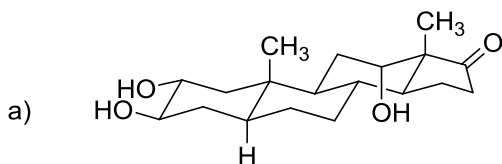


39. а) IUPAC-ов назив Калустерона је 17β-хидрокси-7β,17α-диметиландрост-4-ен-3-он.

б)



40.



41. а) Асиметричан центар је sp^3 хибридизовани угљеников атом за који су везана четири различита супституента.

б) Оса хиралитета је оса око које постоји хиралан распоред супституената.

в) Атропоизомери – стереоизомери који настају услед спречене ротације око прсте везе.

г) Рацемска смеша – Оптички инактивни скуп хиралних молекула неког једињења који садржи оба енантиомера у истом моларном односу.

д) Квазирацемати – Смеша која се састоји од еквимоларних количина оптички активних супстанци различитих али сродних конституција и супротних конфигурација.

ђ) Конгломерат – Тип рацемске смеше код које се кристална ћелија састоји само од једног енантиомера.

I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

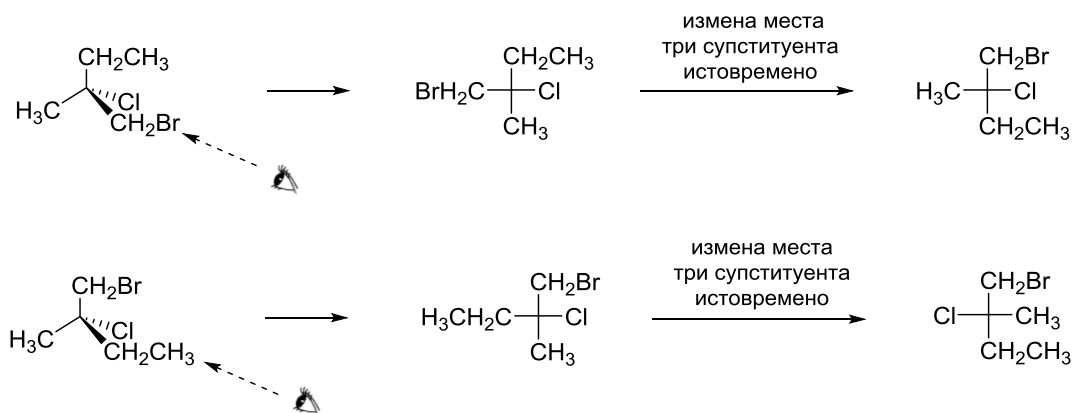
е) Рацемат – Тип рацемске смеше код које кристална ћелија садржи исти број (+) и (-) енантиомера правилно распоређених.

ж) Рацемизација – Процес добијања рацемских смеша полазећи од једног енантиомера.

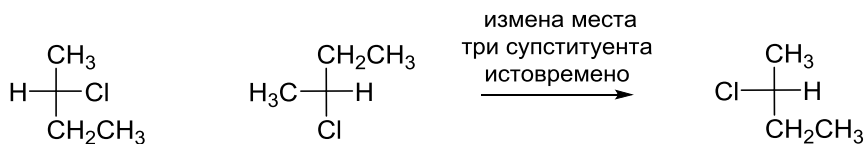
з) Оптичка чистоћа неког производа представља вишак једног енантиомера (изражен у процентима) у односу на целокупан производ.

42. а) Идентични молекули. Молекули нису хирални и то се најлакше може видети по томе да су за угљеников атом везане две исте групе (CH₃-групе), а само хирални молекули могу показивати енантимерију.

б) Енантиомери. Обе структуре се разликују само по положају два супституента везана за асиметричан угљеников атом. До истог резултата се долази и када се 3Д приказ структура преведе у Фишерову пројекцију.

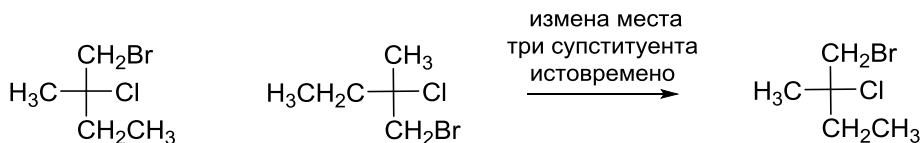


в) Енантиомери.



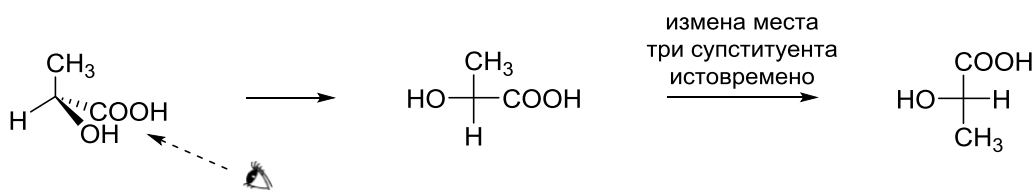
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

г) Идентични.



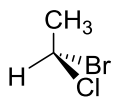
43. а) Само је једињење 4 енантиомер једињења 1.

б) До одговора се долази на исти начин како је то приказано у задатку 42 б).



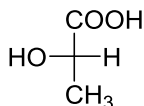
44. а) Нема свог енантиомера јер није хиралан (има раван симетрије). Само хирална једињења показују енантиомерију.

б) Има свог енантиомера. Хиралан молекул који спада у групу центрo-хиралних једињења.



в) Нема свог енантиомера јер није хиралан.

г) Има свог енантиомера. Хиралан молекул који спада у групу центрo-хиралних једињења.

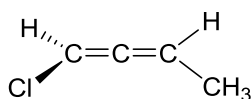


д) Нема свог енантиомера. Молекул није хиралан јер има раван симетрије (хоризонтална раван у којој се налазе Cl и H и од које су CH₃ групе једнако удаљене).

I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

ђ) Нема свог енантиомера. Молекул није хиралан јер има раван симетрије (раван која се поклапа са равни папира, у којој се налазе метил-група и водоник, а хлорови атоми су од ње једнако удаљени).

е) Има свог енантиомера. Хиралан молекул који спада у групу аксијално-хиралних једињења.



45. Хирална једињења су под б) и д) и спадају у групу центро-хиралних једињења. Остала једињења су ахирална.

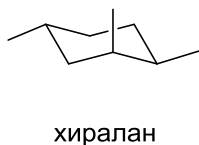
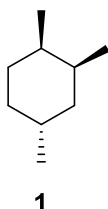
46. Хирална једињења су под б), в), д) и ђ) и спадају у групу центро-хиралних једињења. Остала једињења су ахирална.

47. Хирална једињења су под г), д) и ђ), при чему једињење г) спада у центро-хирална једињења а д) и ђ) у аксијално-хирална. Остала једињења су ахирална.

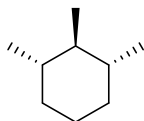
48. Хирална једињења су под б), ђ), е) и ж) и спадају у групу центро-хиралних једињења. Остала једињења су ахирална.

49. а) Хирално је једињење 1.

б)



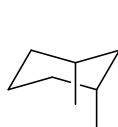
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА



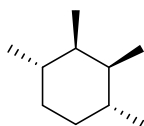
2



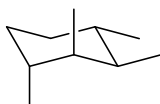
ахиралан



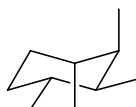
ахиралан



3



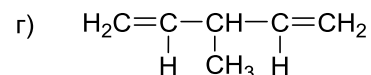
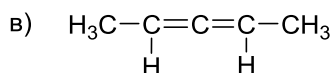
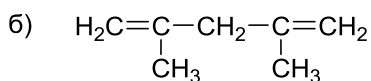
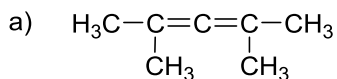
хиралан



хиралан

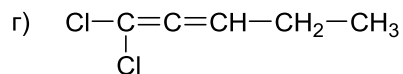
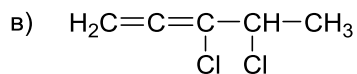
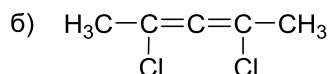
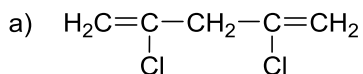
50. Хирална једињења су под в), г), е), ж) и з), при чему једињења под в), г) и е) спадају у центрo-хирална једињења а ж) и з) у аксијално-хирална. Остала једињења су ахирална.

51.



Само пента-2,3-диен (пример в) показује стереоизомерију и то енантиомерију. Једињење је хирално и спада у аксијално-хирална једињења.

52.



I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

Једињења под б) и в) показују стереоизомерију и то енантиомерију. Оба су хирална, при чему једињење б) спада у аксијално-хирална, док једињење в) у центрo-хирална једињења.

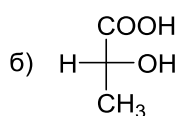
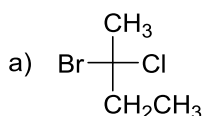
53. Оптичку активност показују само хирална једињења. У датим примерима то су једињења б), в), ђ), е), и) и ј). Једињења б), в), ђ), е) и ј) спадају у центрo-хирална једињења, док једињење и) је аксијално-хирално. Остала једињења нису хирална.

54. Оптичку активност показују једињења под а), в) и д). Сва три једињења имају по два асиметрична угљеникова атома; код једињења а) и д) ови угљеникови атоми имају исту конституцију и конфигурацију, док су код једињења под в) различите конституције и конфигурације. Једињење под б) није оптички активно; у најзаступљенијој конформацији има центар симетрије – мезо једињење. Једињење под г) није оптички активно.

55. Једињења под б), в) и д) су оптички активна; једињење под б) има два хирална центра док једињења под в) и д) имају по један хиралан центар. Једињења под а) и г) су оптички инактивна.

56. Оптички активна једињења су под а) и в). Једињење а) има један хиралан центар, а једињење в) два. Једињења под б) и г) имају равну симетрију те стога нису оптички активна.

57. За решавање задатака 57-66 да би сте тачно одредили конфигурацију на појединим хиралним центрима морате се придржавати правила која су поставили Кан, Инголд и Прелог (Cahn, Ingold, Prelog, ЦИП правила). Нарочито обратите пажњу где вам се налази група са најмањим приоритетом.

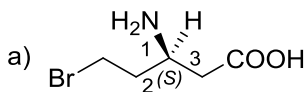


I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

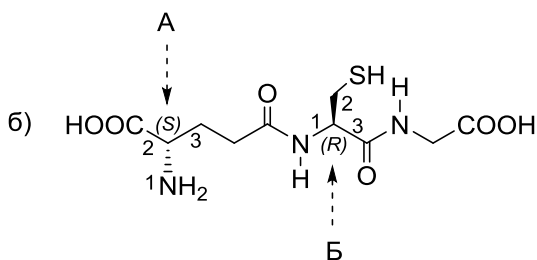
58. (R)-2-хлорбутан је приказан структурама б) и д).

(S)-2-хлорбутан је приказан структурама а), в) и г).

59.

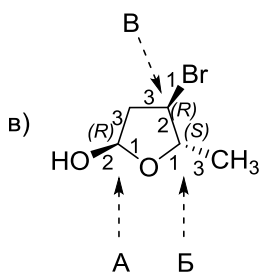


редослед атома	атомски број	приоритет
N	7	1
C, C, Br	6, 6, 35	2
C, C, O	6, 6, 8	3
H	1	4



А		
N	7	1
C, O	6, 8	2
C, C	6, 6	3
H	1	4

Б		
N	7	1
C, S	6, 16	2
C, O	6, 8	3
H	1	4

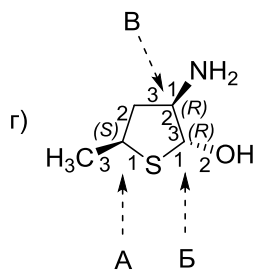


А		
O, C	8, 6	1
O, H	8, 1	2
C	6	3
H	1	4

Б		
O	8	1
C, Br	6, 35	2
C, H	6, 1	3
H	1	4

В		
Br	35	1
C, O	6, 8	2
C, C	6, 6	3
H	1	4

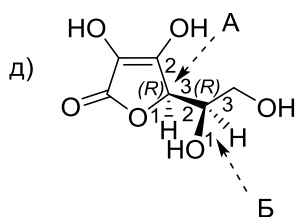
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА



А		
S	16	1
C, C	6, 6	2
C, H	6, 1	3
H	1	4

Б		
S	16	1
O	8	2
C	6	3
H	1	4

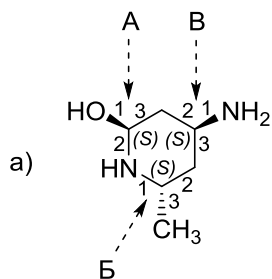
В		
N	7	1
C, S	6, 16	2
C, C	6, 6	3
H	1	4



А		
O	8	1
C, O, C, C	6, 8, 6, 6	2
C, O, C, H	6, 8, 6, 1	3
H	1	4

Б		
O	8	1
C, O, C	6, 8, 6	2
C, O, H	6, 8, 1	3
H	1	4

60.

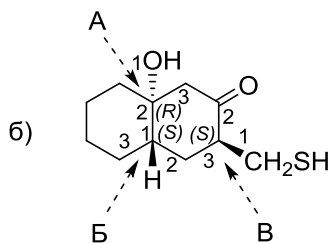


А		
O	8	1
N	7	2
C	6	3
H	1	4

Б		
N	7	1
C, C	6, 6	2
C, H	6, 1	3
H	1	4

В		
N	7	1
C, C, O	6, 6, 8	2
C, C, N	6, 6, 7	3
H	1	4

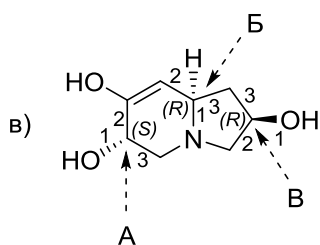
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА



А		
O	8	1
C, C, C	6, 6, 6	2
C, C, H, O	6, 6, 1, 8	3
C, C, H, C	6, 6, 1, 6	4

Б		
C, O	6, 8	1
C, C, C, S	6, 6, 6, 16	2
C, C, C, C	6, 6, 6, 6	3
H	1	4

В		
C, S	6, 16	1
C, O	6, 8	2
C, C	6, 6	3
H	1	4

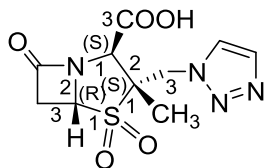


А		
O	8	1
C, O	6, 8	2
C, N	6, 7	3
H	1	4

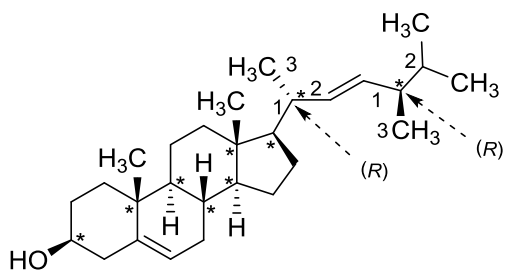
Б		
N	7	1
C, C, C	6, 6, 6	2
C, C, H	6, 6, 1	3
H	1	4

В		
O	8	1
C, N	6, 7	2
C, C	6, 6	3
H	1	4

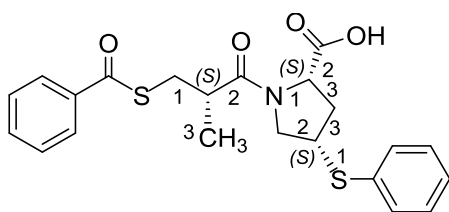
61.



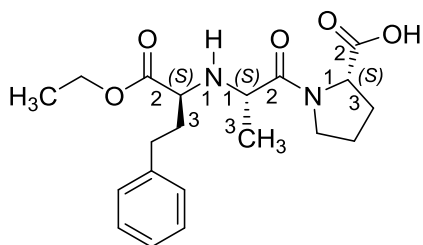
62.



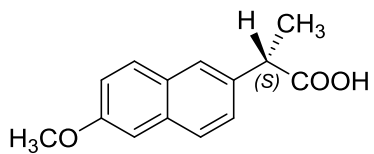
63.



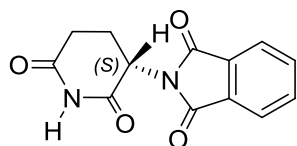
64.



65.



66.



67. Изјава под в) није тачна. (*R*) је ознака за апсолутну конфигурацију на хиралном центру и означава опадање приоритета атома или атомских група у смеру кретања казаљке на сату, док ознака (+) говори о оптичкој активности и значи да је у питању декстраротаторно једињење.

68. На основу формула за израчунавање састава енантиомерне смеше може се израчунати колики је процентни удео појединих енантиомера у смеши:

$$\%(R) = + \frac{90}{2} + 50 = 95\%$$

$$\%(S) = - \frac{90}{2} + 50 = 5\%$$

односно, у узорку има 5% (*S*)-млечне киселине.

69.

$$\%(-) = - \frac{72}{2} + 50 = 14\%$$

У датом узорку има 14% (-)-винске киселине.

70. Из задатка се види да се (*S*)-Напроксен приликом синтезе добија са оптичком чистоћом од 95%. Након израчунавања састава енантиомерне смеше,

$$\%(S) = + \frac{95}{2} + 50 = 97,5\%$$

$$\%(R) = - \frac{95}{2} + 50 = 2,5\%$$

следи да је у добијеној смеши (*R*)-енантиомер заступљен са 2,5%, а (*S*)-енантиомер са 97,5%.

71. На основу формуле за израчунавање оптичке чистоће,

$$\frac{[\alpha]}{[\alpha]_{\text{макс}}} = p$$

Где је $[\alpha]$ – специфична ротација делимично рацемизоване смеше

$[\alpha]_{\text{макс}}$ – специфична ротација чистог енантиомера, а

p – оптичка чистоћа,

може се израчунати оптички принос ($P = p \cdot 100$):

$$P = \frac{21,6^\circ}{27^\circ} \cdot 100 = 80\%$$

Из оптичког приноса се даље може израчунати процентни састав енантиомера:

$$\% L = + \frac{80}{2} + 50 = 90\%$$

$$\% D = - \frac{80}{2} + 50 = 10\%$$

У датом узорку има 90% L-јабучне киселине и 10% D-јабучне киселине.

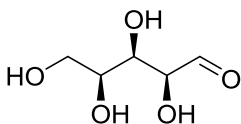
72. На основу формуле за израчунавање састава енантиомерне смеше може се израчунати колика је оптичка чистоћа те смеше (види задатак 68) и она износи 20%. Ако се то убаци у доњи израз добија се да специфична ротација смеше износи $+32^\circ$.

$$P = \frac{[\alpha]}{[\alpha]_{\text{макс}}} \times 100$$

$$20 = \frac{[\alpha]}{+160^\circ} \times 100$$

$$[\alpha] = \frac{20 \times (+160^\circ)}{100} = +32^\circ$$

73. Енантиомер D-ксилозе је L-ксилоза чија је структура приказана ниже.



Специфична ротација L-ксилозе је: $[\alpha]_D = -22,5^\circ$.

74.

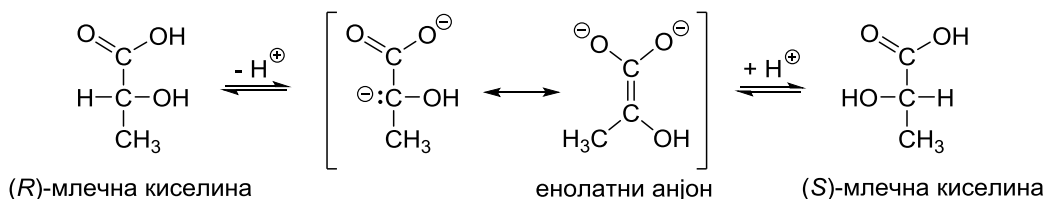
$$\%(-)\text{-етил-лактат} = + \frac{80}{2} + 50 = 90\%$$

$$\%(+)\text{-етил-лактат} = - \frac{80}{2} + 50 = 10\%$$

10% од 1 g износи 0,1 g а то значи да је у раствору заостало 0,1 g (+)-етил-лактата.

75. Као реагенс за разлагање рацемских киселина могао би се употребити само амин под а) јер је једини од понуђених амина оптички активан и оптички чист. Он би у реакцији са рацемском киселином дао смешу двеју дијастереомерних соли [(+)киселина(-)база и (-)киселина(-)база] које би се могле раздвојити фракционом кристализацијом. Амин под б) представља рацемску смешу која се не може користити за раздвајање рацемских киселина јер би се добила смеша од четири производа [(+)киселина(+)база, (+)киселина(-)база, (-)киселина(+)база и (-)киселина(-)база]. Амин под в) није оптички активан и он би у реакцији са рацемском киселином дао смешу двеју енантиомерних соли [(+)киселина са базом и (-)киселина са базом].

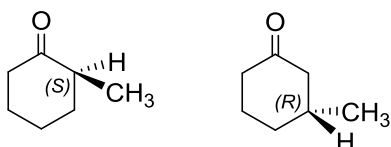
76.



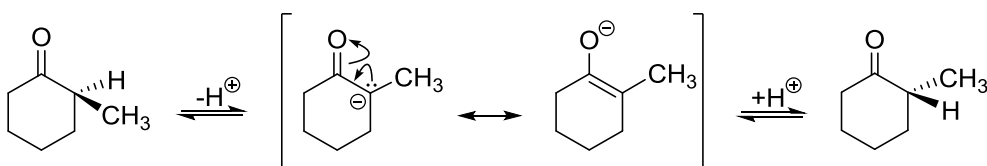
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

Деловањем базе NaOH на (*R*)-млечну киселину долази до депротонавања карбоксилне групе, али и α -H атома на асиметричном C-атому, при чему се формира енолатни анјон који је подложен рацемизацији. Као резултат рацемизације настаје рацемска смеша која је оптички инактивна.

77.

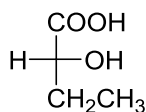


Базно катализованој рацемизацији подлеже (*S*)-2-метилциклохексанон јер се асиметричан угљеников атом, који за себе има везан водоник, налази у α -положају у односу на кето-групу. Због $-I$ ефекта кето-групе овај водоников атом је релативно кисео и под дејством базе он се одваја уз настајање интермедијерног карбанјона који је стабилизован резонанцијом а у резонанционом хибриду доминира планарна структура, енолатни анјон. Због планарне структуре интермедијера поновно везивање протона води ка грађењу рацемске смеше.

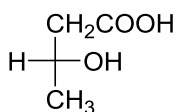


Код (*R*)-3-метилциклохексанона асиметричан угљеников атом је у β -положају у односу на кето-групу услед чега водоников атом који је везан за њега није довољно кисео да би дошло до депротонавања, а тиме и рацемизације.

78.



(*R*)-2-хидоксибутанска
киселина

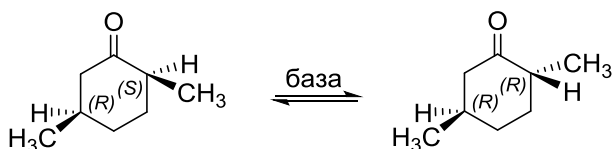


(*R*)-3-хидоксибутанска
киселина

I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

Базно катализованој рацемизацији подлеже (*R*)-2-хидроксибутанска киселина јер садржи кисели α -H атом чијим депротоновањем настаје енолатни анјон који има планарну структуру подложну рацемизацији (види одговор у задатку 76).

79. Дејством базе на (*2S,5R*)-2,5-диметилциклохексанон дошло би до епимеризације, односно промене конфигурације на C-2 угљениковом атому (види одговор у задатку 77). Као резултат деловања базе добила би се дијастереомерна смеша.

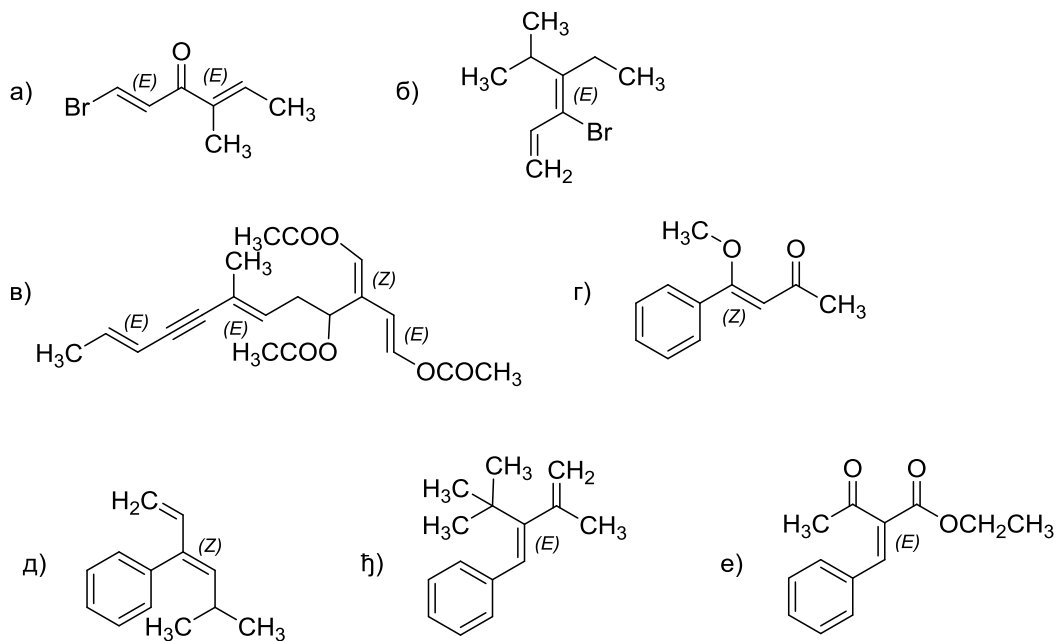


80. Једињења под а) представљају геометријске, односно *E*- и *Z*-изомере (*S*)-4-бромпент-2-ена. Како геометријски изомери имају различита физичка својства (тачке кључања и топљења, растворљивост, диполни моменат, термодинамичку стабилност) лако их је раздвојити неком од добро познатих метода фракционе кристализације, дестилације итд.

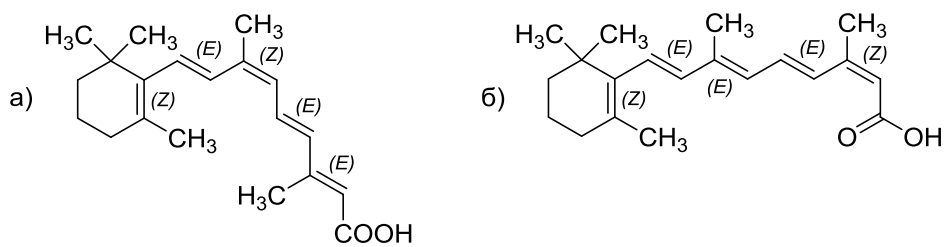
Једињења под б) су идентична, а једињења под в) су енантиомери и могу се раздвојити на пример методом фракционог одвајања дијастереомерних деривата. Наиме, рацемски 1-(1-нафтил)етиламин представља рацемску базу која у реакцији са оптички активном и оптички чистом киселином даје дијастереомерне соли које се могу раздвојити фракционом кристализацијом. Након раздвајања на поједине дијастереомере базном хидролизом се добијају оптички чисти амини.

81. Код одређивања конфигурације на двострукој вези користећи *E/Z*-систем важе слична правила као код *R/S*-система. Најпре се одређују приоритети група које су везане за угљеникове атоме двоструке везе, а у складу са ЦИП правилима. Затим се посматра са које стране двоструке везе се налазе приоритетније групе. Уколико су са исте стране то је *Z* конфигурација, а ако су на супротним странама онда је *E* конфигурација.

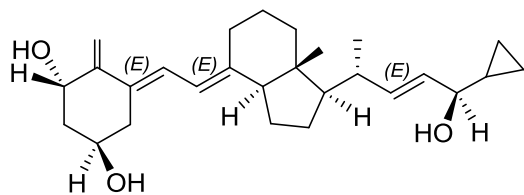
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА



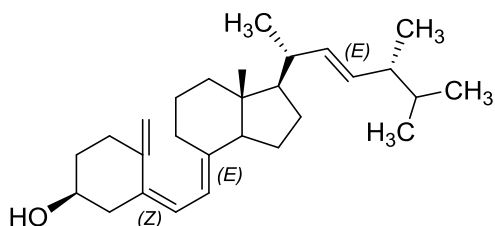
82.



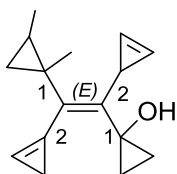
83.



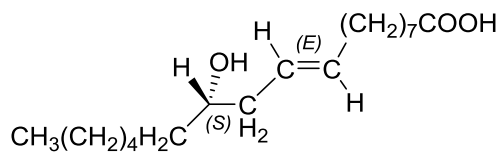
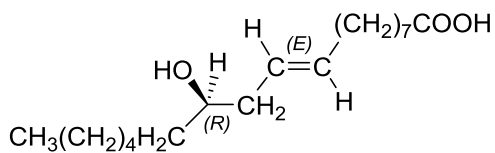
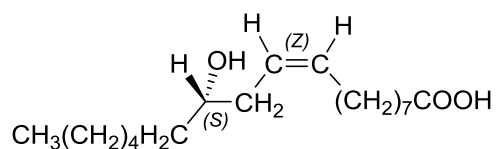
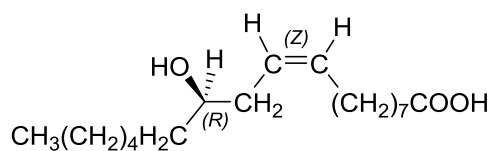
84.



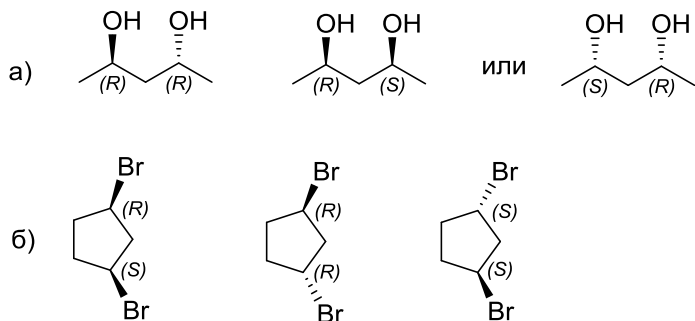
85. (*E*) конфигурацију на егзоцикличној двострукој вези има само једињење **4**.



86. Рицинолеинска киселина може постојати у облику четири стереоизомера, јер молекул има један асиметричан угљеников атом на ком је могућа *R* или *S* конфигурација, као и једну двоструку везу на којој су могући *E* или *Z* распореди. Према томе могућа су четири стереоизомера: (*9Z,12R*), (*9Z,12S*), (*9E,12R*) и (*9E,12S*).



87.



У примеру а) друга и трећа структура су идентичне (*мезо* једињење), тако да треба цртати само једну од њих.

88. а) Епимери – Дијастереомери који имају више асиметричних центара, а разликују се по конфигурацији само на једном асиметричном центру.

б) Псеудоасиметричан угљеников атом – Атом за који су везане две групе које имају исту конституцију, али су им различите конфигурације.

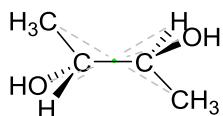
в) *Мезо* једињење – Ахирално једињење које садржи најмање два хирална центра, а има раван или центар симетрије.

г) Аномери – Дијастереомери који се међусобно разликују само по конфигурацији на хемиацеталном угљениковом атому, тзв. аномерном угљенику.

д) Аномерни ефекат – Ефекат до којег долази услед одбијања дипола који стварају кисеоник из прстена и кисеоник (или неки други хетероатом са слободним електронским паром) на С-1 атому.

ђ) Прохиралан угљеников атом – Угљеников атом за који су везане енантиотопне групе, или такве дијастереотопне групе које не леже у равни симетрије, а супституцијом једне од група везаних за тај атом он постаје хиралан.

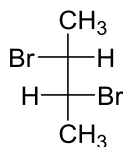
89. а) *Мезо* једињење. Молекул има центар симетрије (тачка кроз коју пролазе праве које спајају исте супституенте који се налазе на истим растојањима од те тачке, али на супротним странама).



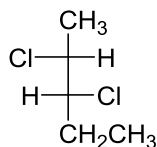
- б) Није мезо једињење. Молекул садржи само један хиралан центар.
- в) Није мезо једињење. Нема ни раван ни центар симетрије.
- г) Мезо једињење. Молекул у најстабилнијој конформацији има центар симетрије, а друга два конформера су енантиомери.
- д) Није мезо једињење. Нема ни раван ни центар симетрије.
- ђ) Мезо једињење. Молекул има раван симетрије (раван у којој се налазе кисеоник из прстена и наспрамна веза а која дели молекул на две половине које се односе као предмет и његов лик у огледалу, хоризонтална раван).
- е) Мезо једињење. Молекул има раван симетрије (раван у којој се налазе бром, угљеников атом за који је Br везан и угљеник у положају 4 у односу на С атом за који је везан бром, вертикална раван).

90.

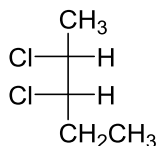
а) Није мезо једињење.



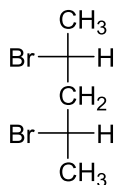
б) Није мезо једињење.



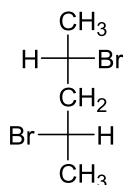
в) Није мезо једињење.



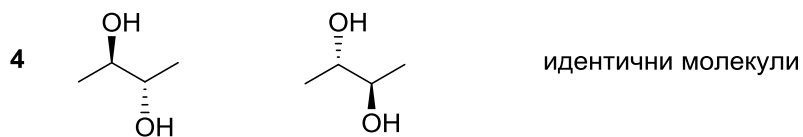
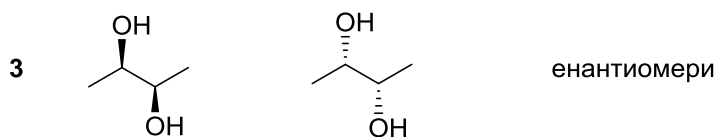
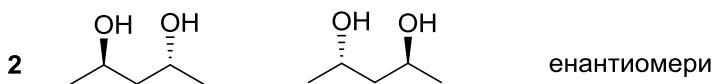
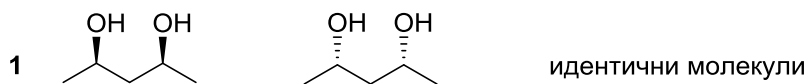
г) Мезо једињење.



д) Није мезо једињење.

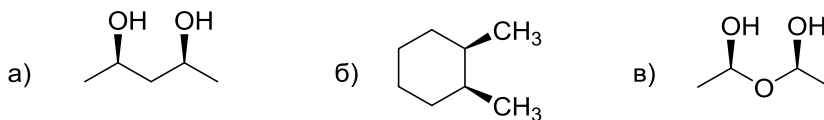


91. a)

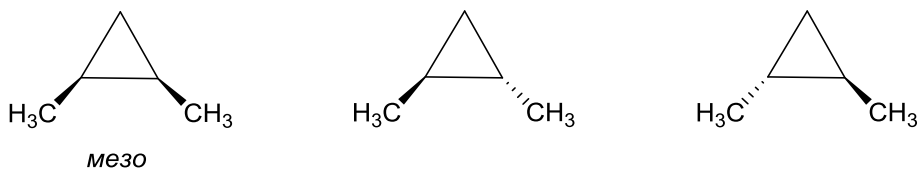


б) Мезо једињење је диол 1.

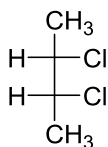
92.



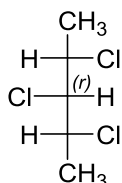
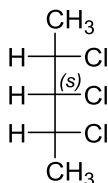
93.



94.

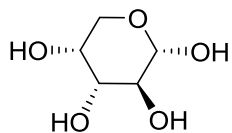
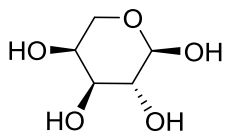


95.

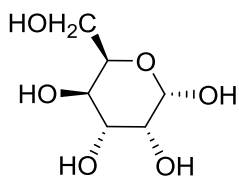
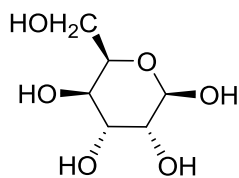


96. Мезо једињења су стереоизомери а), б), в), ђ), е), ж) и з). Сви они имају једну или више равни симетрије. Стереоизомери б) и ђ) имају и центар симетрије. Стереоизомери г) и д) су енантиомери и они су оптички активни.

97. а) α -D-Арабинопираноза и α -L-арабинопираноза су енантиомери. Разликују се по конфигурацији на свим стереоцентрима.

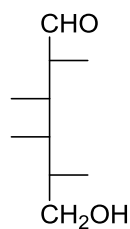
 α -D-арабинопираноза α -L-арабинопираноза

б) α -D-Гулопираноза и β -D-гулопираноза су дијастереомери – аномери. Разликују се по конфигурацији само на првом угљениковом атому, тзв. аномерном угљенику.

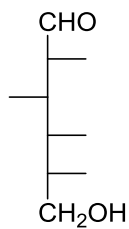
 α -D-гулопираноза β -D-гулопираноза

I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

в) D-Галактоза и D-глюкоза су дијастереомери – епимери. Имају различиту конфигурацију на четвртом угљениковом атому.



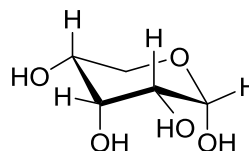
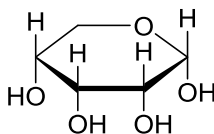
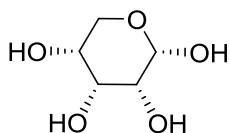
D-галактоза



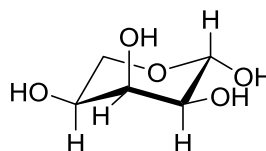
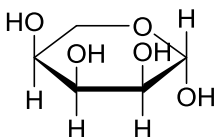
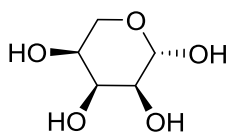
D-глюкоза

98.

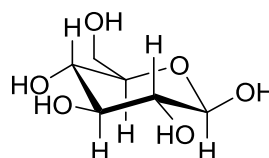
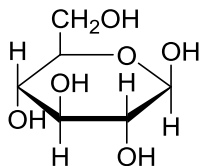
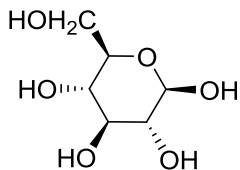
а) α -D-рибопираноза



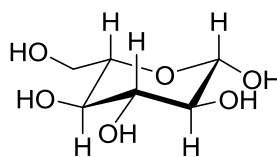
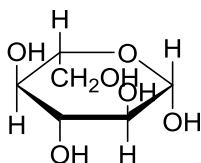
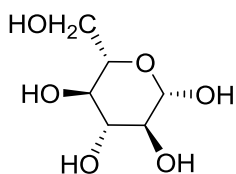
б) β -L-рибопираноза



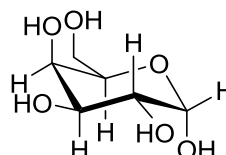
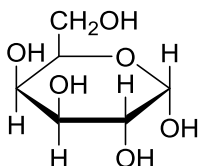
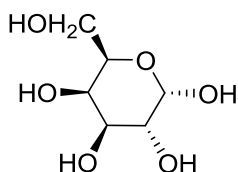
в) β -D-глюкопираноза



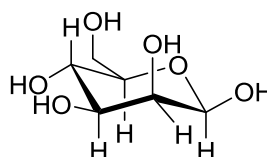
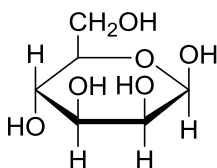
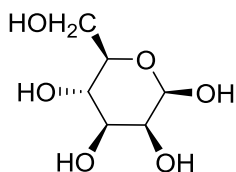
г) β -L-глюкопираноза



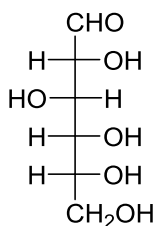
д) α -D-галактопираноза



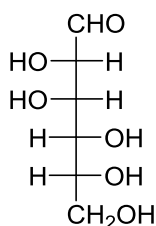
ђ) β -D-манопираноза



99.



D-глюкоза



C-2 епимер D-глюкозе
D-маноза

100. За решавање овог задатка, потребно је знати да се у Фишеовим пројекционим формулама код шећера D-серије хидроксилна-група на последњем хиралном угљениковом атому налази са десне стране основног низа, а код шећера L-серије лево од основног низа. На основу карактера карбонилне групе, шећери се деле на алдозе и кетозе. Циклизацијом алдозе дају алдопиранозе (шесточлани прстен)

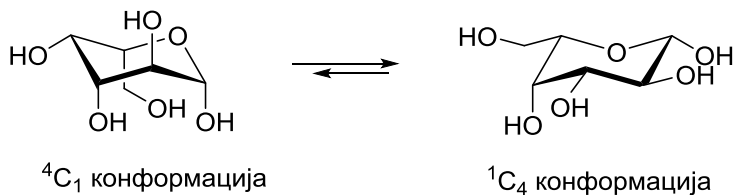
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

и алдофуранозе (петочлани прстен), а кетозе кетопиранозе и кетофуранозе. Код алдопентопираноза D-серије хидроксилна-група на последњем хиралном C-атому се налази испод прстена, а код алдохексопираноза хидроксиметил-група је изнад прстена. Код пентофураноза C-5 атом а код хексофураноза C-6 атом D-серије су оријентисани нагоре. С обзиром да шећери D- и L-серије на свим хиралним центрима имају супротне конфигурације, код шећера L-серије ће све бити обрнуто.

На основу датог објашњења, долази се до решења:

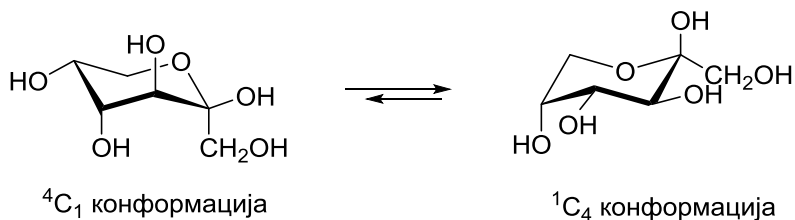
- а) D-серија, алдоза;
- б) D-серија, алдоза;
- в) L-серија, алдоза;
- г) L-серија, алдоза;
- д) L-серија, кетоза;
- ђ) D-серија, алдоза.

101. а)



б) Стабилнија је 1C_4 конформација јер је волуминозна хидроксиметил-група у екваторијалном положају и има више екваторијално везаних хидроксилних група због чега ће $A^{1,3}$ напон у овој конформацији бити знатно мањи него у 4C_1 конформацији (види одговор у задатку 25 а, в).

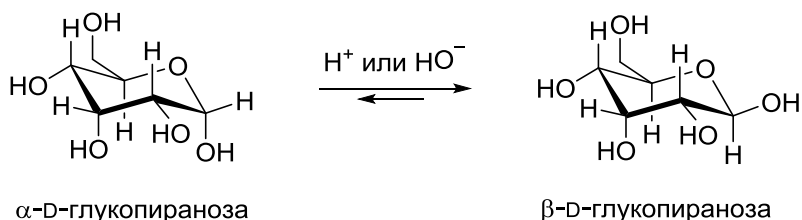
102. а)



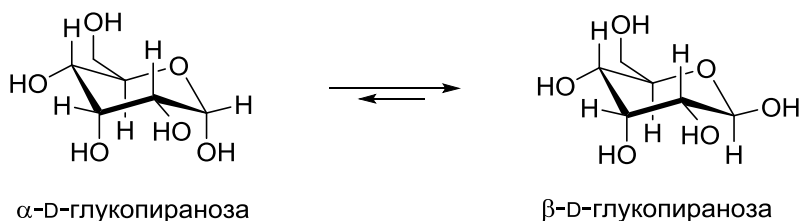
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА

б) У конформационој смеши биће знатно заступљенија 1C_4 конформација јер се у њој волуминозна хидроксиметил-група налази у екваторијалном положају. Образложење је исто као у претходном задатку.

103. Третирањем α -D-глюкопиранозе воденим раствором киселине или базе долази до мутаротације, тј. спонтане промене ротације раствора при чему се успоставља равнотежа између α и β аномера у којој преовладава β аномер.

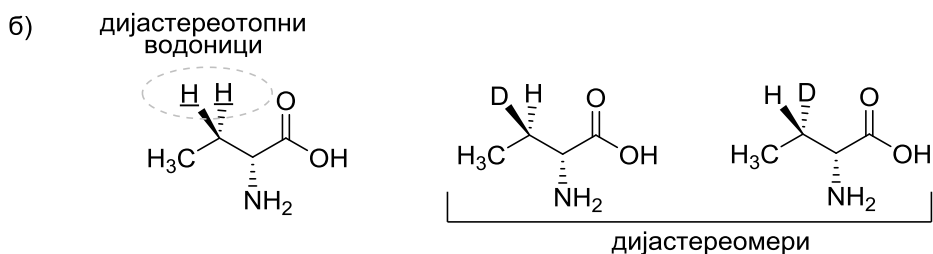
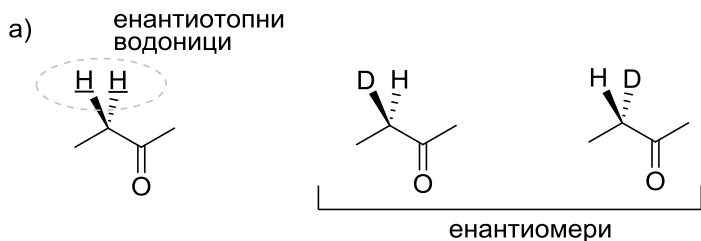


104. Водени раствор D-глюкозе се састоји од око 62% β -D-глюкопиранозе и око 38% α -D-глюкопиранозе. β -D-Глюкопираноза је заступљенија јер се хидроксилна-група на аномерном угљениковом атому налази у екваторијалном положају за разлику од α -D-глюкопиранозе где је она у аксијалном положају због чега се јавља $A^{1,3}$ напон (види одговор у задатку 25 а).



105. Топност атома или група присутних у неком молекулу може се утврдити на више начина. Један од начина је да се обележене групе (атоми) замене неком другом групом а затим се одређује у ком стереохемијском односу стоје молекули добијени након извршене замене.

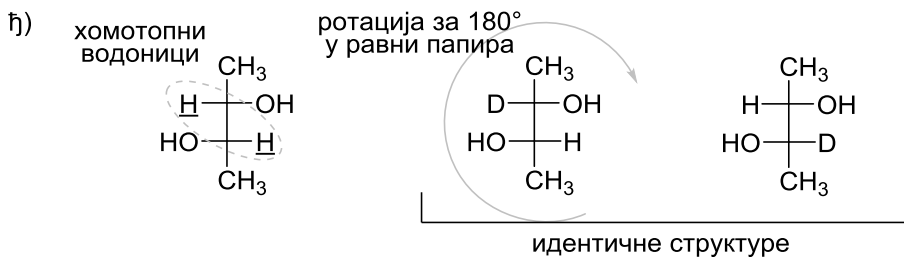
I.2. СТЕРЕОХЕМИЈА – РЕШЕЊА



в) дијастереотопни;

г) енантиотопни;

д) енантиотопни;



е) дијастереотопни; ж) дијастереотопни.

106.

а) хомотопни;

б) енантиотопни;

в) хомотопни;

г) хомотопни;

д) енантиотопни;

ђ) енантиотопни;

е) енантиотопни;

107.

а) енантиотопни;

б) хомотопни;

в) дијастереотопни;

г) енантиотопни;

д) хомотопни;

ђ) енантиотопни;

е) дијастереотопни.

108.

- а) енаннтиотопни; б) хомотопни; в) дијастереотопни;
г) дијастереотопни; д) енаннтиотопни; ђ) хомотопни;
е) хомотопни; ж) енаннтиотопни; з) енаннтиотопни; и) хомотопни.

109.

- а) дијастереотопни; б) енаннтиотопни; в) енаннтиотопни;
г) хомотопни; д) енаннтиотопни; ђ) енаннтиотопни;
е) дијастереотопни; ж) дијастереотопни.

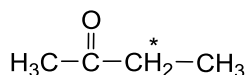
II. НМР СПЕКТРОСКОПИЈА

II.1. ЗАДАЦИ

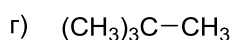
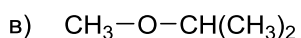
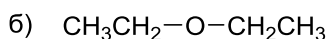
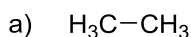
110. Напишите структуру једињења, бруто формуле C_2H_6O , који у 1H НМР спектру даје само један сигнал.

111. Два НМР сигнала *p*-ксилена снимљена на 300 MHz су 675 и 2082 Hz удаљена од $(CH_3)_4Si$ ка вишим фреквенцијама. Колико је хемијско померање изражено у ppm?

112. Који облик сигнала се очекује у 1H НМР спектру за водоникове атоме означене звездом доле датог једињења? Објасните ваш одговор.



113. Које од доле датих једињења показује дублет у 1H НМР спектру?



114. 1H НМР спектар 4,4-диметил-2-пентанона има сигнале на 1,02 (9H); 2,05 (3H) и 2,28 (2H) ppm.

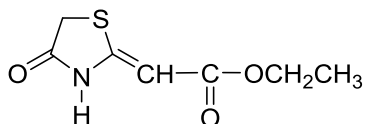
а) Припишите сваки сигнал одређеном типу водоникових атома у молекулу.

б) Какав је облик сваког сигнала?

115. Доле је дата структура и подаци за протонски НМР спектар деривата тиазола.

а) Припишите сваки НМР сигнал одговарајућим протонима датог једињења.

б) Због чега је сигнал на 11,6 ppm проширен?



^1H НМР: δ 1,2 (t, 3H); 3,8 (s, 2H); 4,05 (q, 2H); 5,4 (s, 1H); 11,6 (bs, 1H).

116. Предложите структуру једињења молекулске формуле $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, чији се протонски НМР спектар састоји из три синглета на δ 2,05 (3H); 3,84 (2H) и 7,12 (5H).

117. Протонски НМР спектар једињења молекулске формуле $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ састоји се из два сигнала: триплета на 1,25 ppm и квартета на 4,4 ppm. Однос интензитета сигнала је 3:2. Одредите структуру тог једињења?

118. Одредите структуре два дихлоралкана датих молекулских формула који дају следеће протонске НМР спектре:

A: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$: δ 2,05 (дублет, 3H); 5,90 (квартет, 1H).

B: $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$: δ 2,23 (квинтет, 2H); 3,67 (триплет, 4H).

119. На основу података ^1H НМР спектра одредите структуре изомерних алкохола **A** и **B** молекулске формуле $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$.

Алкохол **A**: δ 1,35 (d, 3H); 3,38 (s, 1H); 4,72 (q, 1H); 7,21 (s, 5H).

Алкохол **B**: δ 2,76 (t, 2H); 3,65 (s, 1H); 3,80 (t, 2H); 7,30 (s, 5H).

120. Ком изомеру трихлорпропана одговара ^1H НМР спектар који се састоји од два синглета и то на 2,20 ppm и 4,02 ppm?

121. Ком изомеру пентахлорпропана одговара ^1H НМР спектар који се састоји од триплета (δ 4,6 ppm) и дублета (δ 6,05 ppm)?

122. На основу датих података одредите структуре естара сирћетне киселине.

а) Молекулска формула: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

II.1. NMR СПЕКТРОСКОПИЈА – ЗАДАЦИ

^1H NMR спектар: δ 1,29 (t, 3H); 2,31 (s, 3H); 4,13 (q, 2H).

б) Молекулска формула: $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$.

^1H NMR спектар: δ 2,78 (t, 2H); 3,54 (t, 2H); 3,75 (s, 3H).

123. На основу датих података одредите структуре једињења.

а) Молекулска формула: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

^1H NMR спектар: δ 1,09 (t, 3H); 2,27 (q, 2H); 6,78 (s, 2H).

б) Молекулска формула: $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}$.

^1H NMR спектар: δ 1,25 (t, 3H); 2,83 (q, 2H); 4,01 (s, 2H).

в) Молекулска формула: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$.

^1H NMR спектар: δ 2,35 (s, 3H); 5,41 (bs, 1H); 6,83 (d, 2H); 7,09 (d, 2H).

г) Молекулска формула: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.

^1H NMR спектар: δ 2,55 (s, 3H); 7,53-7,86 (m, 5H).

д) Молекулска формула: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$.

^1H NMR спектар: δ 1,18 (t, 3H); 3,54 (q, 2H); 7,53-7,95 (m, 5H).

124. а) На основу датих података одредите структуру једињења.

б) Објасните зашто се сигнал на 3,65 ppm губи након додатка D_2O .

Молекулска формула: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$.

^1H NMR спектар: δ 2,31 (s, 3H); 2,68 (s, 3H); 3,65 (bs, 1H); 6,84 (d, 2H); 7,58 (d, 2H).

125. а) Из колико сигнала ће се састојати ^{13}C NMR спектар 4-нитробензојеве киселине?

б) Звездицама означите све хемијски различите угљеникове атоме на структури поменутог једињења.

126. Из колико сигнала ће се састојати ^{13}C NMR спектри датих једињења:

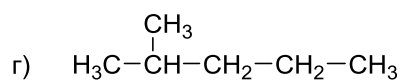
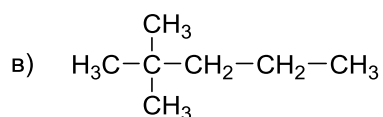
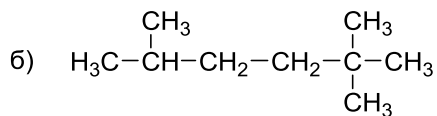
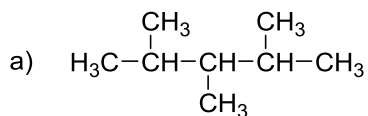
а) бутан-2-она;

II.1. НМР СПЕКТРОСКОПИЈА – ЗАДАЦИ

б) пентан-3-она;

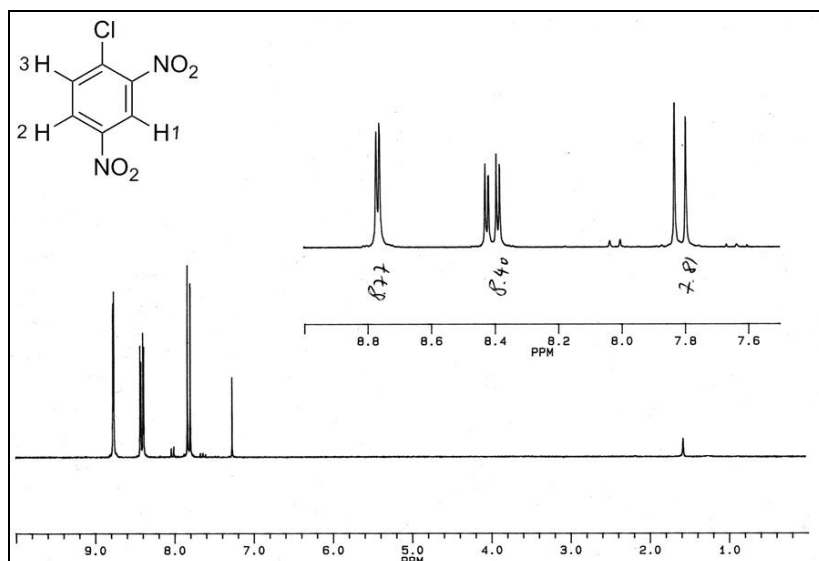
в) 4,4-диметилпентан-2-она.

127. ^{13}C НМР спектар неког непознатог једињења се састоји из 6 сигнала, а његов ^1H НМР спектар има 5 сигнала. Која од датих структура одговара том непознатом једињењу?



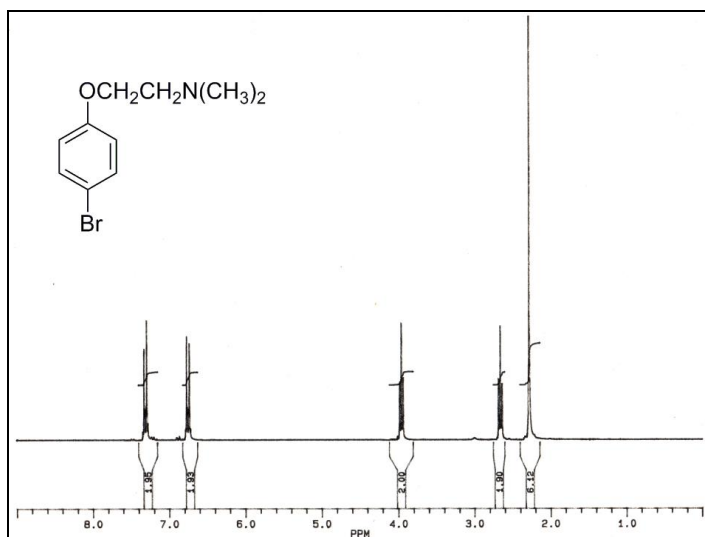
128. Припишите сваки сигнал одређеном типу водоникових атома у доле датим примерима.

а)

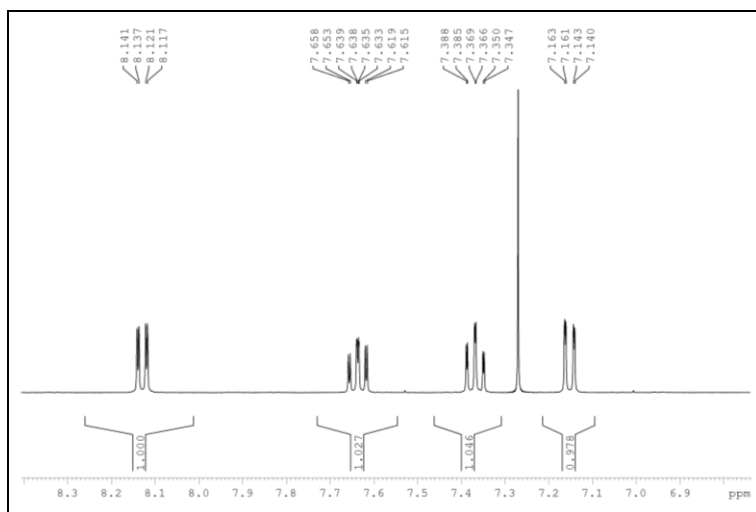


II.1. NMR СПЕКТРОСКОПИЈА – ЗАДАЦИ

б)

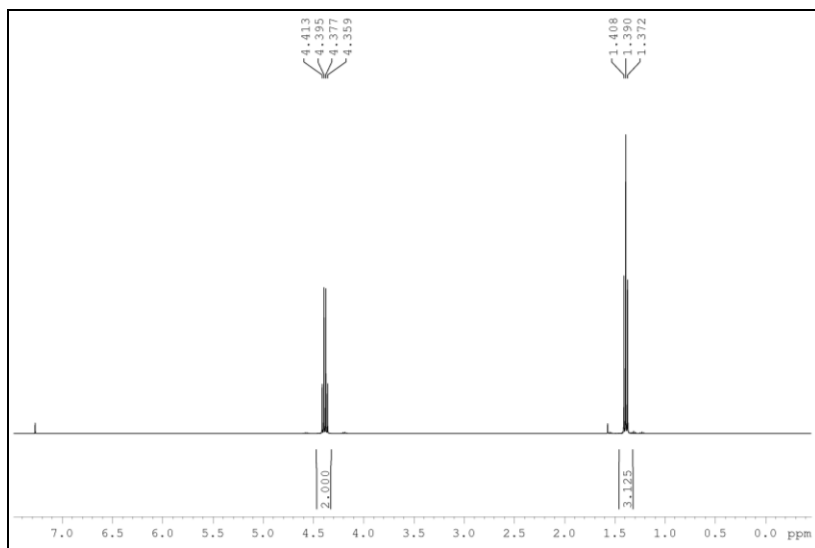


129. На доњој слици је дат део ¹H NMR спектра ацетилсалицилне киселине. Користећи табелу 2 (Прилог, стр. 95) одредите који сигнал припада ком водониковом атому из бензеновог прстена.

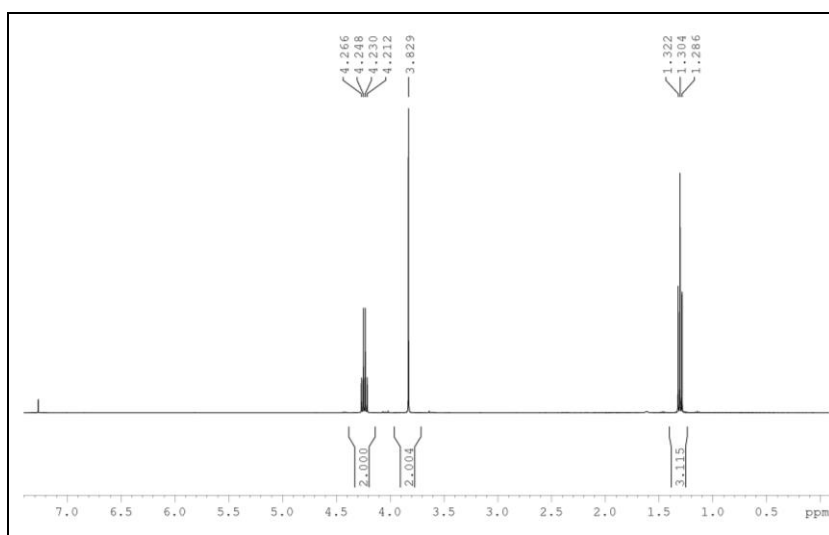
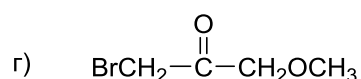
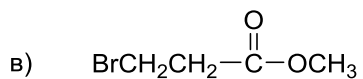
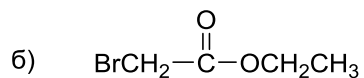
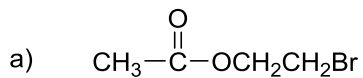


130. Која од три могућа изомера молекулске формуле C₃H₅ClO₂ би одговарала протонском NMR спектру датом на доњој слици.

II.1. НМР СПЕКТРОСКОПИЈА – ЗАДАЦИ

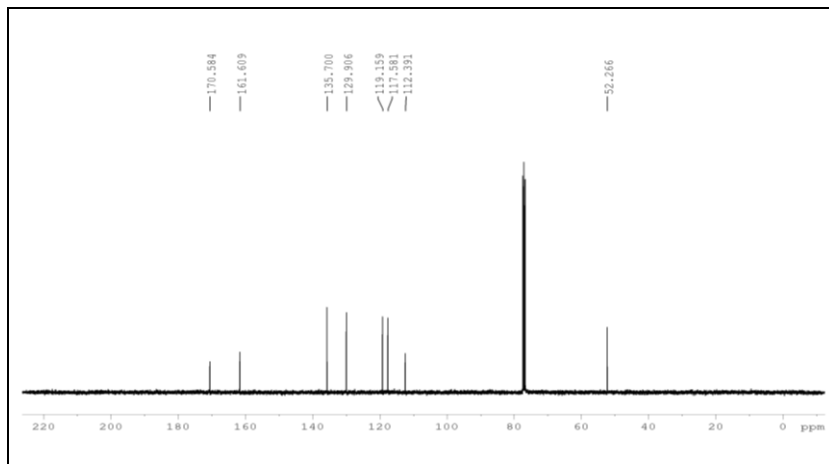


131. Који од датих структурних изомера одговара протонском НМР спектру.



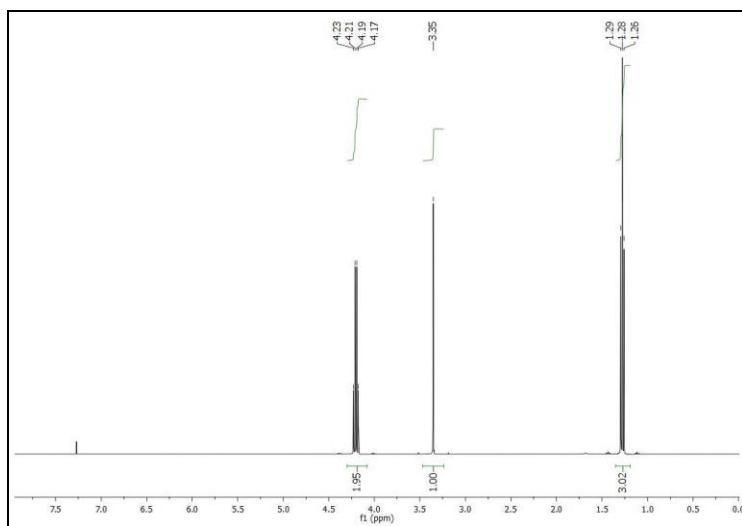
II.1. NMR СПЕКТРОСКОПИЈА – ЗАДАЦИ

132. Урадите асигнацију ^{13}C NMR спектра ацетилсалицилне киселине чија је слика дата доле (Помоћ: За асигнацију сигнала који потичу од угљеникових атома из бензеновог прстена користите табелу 3 дату у Прилогу, стр. 96).

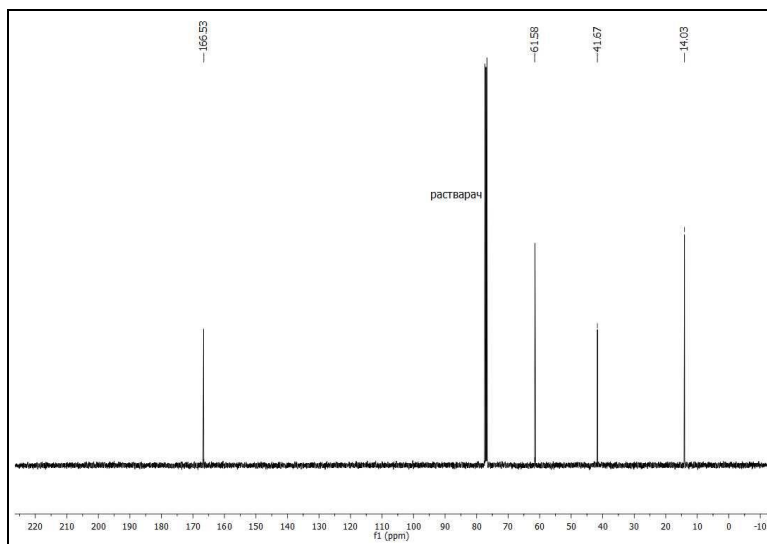


133. На основу дате молекулске формуле као и ^1H и ^{13}C NMR спектра одредите структуру једињења.

Молекулска формула: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$.



II.1. НМР СПЕКТРОСКОПИЈА – ЗАДАЦИ



II.2. РЕШЕЊА

110. У ^1H NMR спектру број сигнала зависи од броја хемијски различитих водоникових атома. С обзиром да се у овом примеру спектар састоји од једног сигнала значи да је свих 6 водоникових атома хемијски еквивалентно (иста им је хемијска околина), а то могу бити само две CH_3 -групе, тј. у питању је једињење чија је структура $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$.

111. Хемијско померање представља однос раздаљине сигнала од референтне супстанце, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, изражене у Hz, и фреквенције спектрометра, која се изражава у MHz. Из тога следи да ће хемијско померање за сигнал који се налази на 675 Hz бити 2,25 ppm, док ће за сигнал на 2082 Hz хемијско померање бити 6,94 ppm.

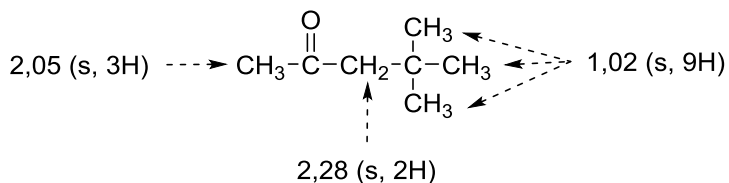
$$\delta = \frac{675 \text{ Hz}}{300 \text{ MHz}} = 2,25 \text{ ppm} \qquad \delta = \frac{2082 \text{ Hz}}{300 \text{ MHz}} = 6,94 \text{ ppm}$$

112. Облик сигнала у ^1H NMR спектру зависи од броја суседних водоникових атома са којима се спрежу. Сигнал за означене водонике метиленске-групе ће бити у облику квартета јер се ови водоници спрежу са три водоникова атома суседне метил-групе (правило о мултиплетности сигнала).

113. Само ће 2-метоксипропан (једињење в) у ^1H NMR спектру дати дублет, а он ће потицати од двеју метил-група које се спрежу са CH-групом.

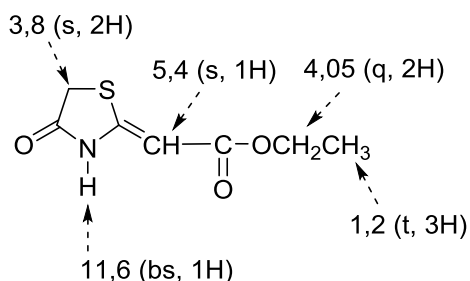
114. а) Површина испод NMR сигнала директно је пропорционална броју водоника који дају тај сигнал. Из ^1H NMR спектра 4,4-диметил-2-пентанона се види да се он састоји из три сигнала. Сигнал на 1,02 ppm потиче од резонанце 9 водоника. То значи да тај сигнал даје *терц*-бутил-група. Сигнал на 2,05 ppm потиче од резонанце 3 водоника и он одговара метил-групи. Сигнал на 2,28 ppm потиче од резонанце водоника метиленске-групе.

II.2. НМР СПЕКТРОСКОПИЈА - РЕШЕЊА



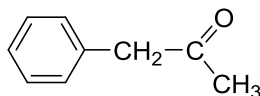
б) С обзиром да су С-атоми који се налазе у суседству појединих типова водоника кватернерни, сва три сигнала би била у облику синглета.

115. а)



б) Сигнал на 11,6 ppm је проширен јер потиче од резонанце водоника који је везан за азот. Ови водоници подлежу брзој измени између два молекула услед чега НМР апарат види просечну вредност апсорпције за NH водоник.

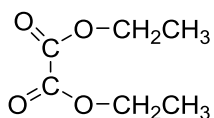
116. У области од 6,8-8 ppm јављају се сигнали водоника из бензеновог прстена. То значи да синглет на 7,12 ppm потиче од резонанци 5 бензенових водоника, тј. да је у питању моносупституисани бензен. Друга два синглета, 2,05 (3H) и 3,84 (2H) ppm, потичу од CH_3 - и CH_2 -групе које нису директно везане. С обзиром да једињење у својој структури има 9 угљеникових атома, 10 водоникових атома и 1 кисеоник, преостали елементи од бруто формуле су један угљеник и један кисеоник, што значи да је у питању 1-фенилпропан-2-он.



117. С обзиром да се протонски НМР спектар састоји из само два сигнала значи да се ради о симетричном молекулу. Из облика сигнала се може закључити да се ради о метил- и метиленској-групи које су међусобно повезане, тј. да имамо две етил-

II.2. NMR СПЕКТРОСКОПИЈА - РЕШЕЊА

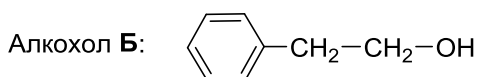
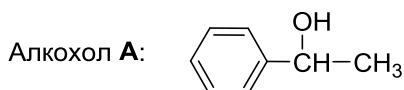
групе. Како је у молекулу присутно и четири кисеоника као и још два угљеника произилази да је у питању диетилоксалат.



118. У примеру **A** сигнал на 2,05 ppm, потиче од 3H и има облик дублета. То значи да тај сигнал потиче од резонанце CH₃-групе која у суседству има један водоник са којим се спреже. Сигнал на 5,90 ppm потиче од једног водоника који у суседству има метил-групу. Према томе структура овог дихлоралкана је CH₃-CHCl₂.

У примеру **B** сигнал на 2,23 ppm, потиче од 2H и има облик квинтета. То значи да тај сигнал потиче од CH₂-групе која у суседству има четири водоника са којима се спреже. Сигнал на 3,67 ppm потиче од четири водоника који у суседству имају CH₂-групу. Према томе структура овог дихлоралкана је Cl-CH₂-CH₂-CH₂-Cl.

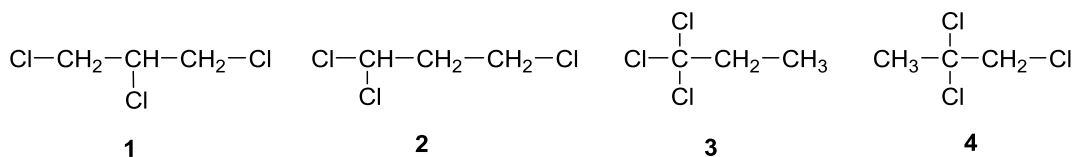
119.



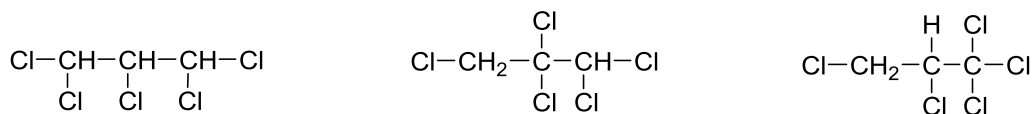
Сигнали на δ 3,38 (s, 1H) алкохола **A** и 3,65 (s, 1H) алкохола **B** потичу од резонанци водоника хидроксилне-групе. Ови водоници су специфични по томе да често изостаје њихово спрезање са суседним водоницима. Зато се њихови сигнали јављају у облику синглета.

120. Од четири могућа изомера трихлорпропана само изомер **4** одговара датим подацима ¹H NMR спектра. Ни један од остала три изомера не би дао сигнале у облику синглета.

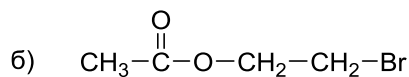
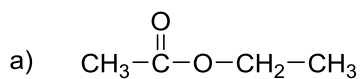
II.2. НМР СПЕКТРОСКОПИЈА - РЕШЕЊА



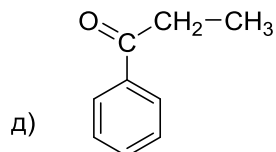
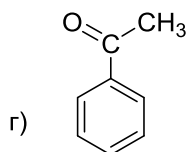
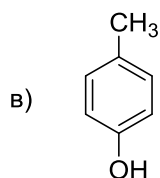
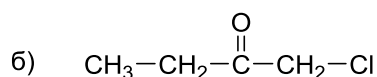
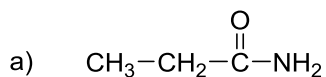
121. Једино би 1,1,1,2,3-пентахлорпропан дао ^1H НМР спектар који би одговарао датим подацима. Триплет потиче од резонанце CH -, а дублет од CH_2 -водоника.



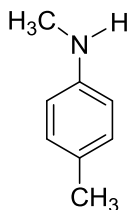
122.



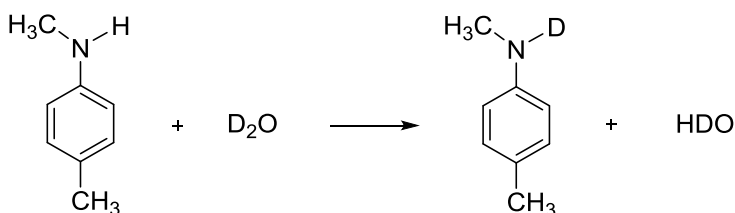
123.



124. а) Сигнали на 6,84 (d, 2H) и 7,58 (d, 2H) ppm нам говоре да се ради о *пара*-дисупституисаном бензену. Проширени сигнал на 3,65 ppm потиче од резонанце водениковог атома амино-групе.

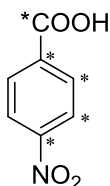


б) Додатком D_2O долази до измене водоника amino-групе са деутеријумом који при фреквенцији на којој се снимају протонски НМР спектри не подлеже магнетној резонанци, па се због тога губи поменути сигнал (и служи за доказивање протона везаних за хетероатоме), а јавља се сигнал водоника из НДО на другој вредности хемијског померања.



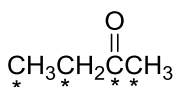
125. а) И за ^{13}C НМР спектре важи исто правило као за 1H НМР спектре о броју сигнала (види одговор у задатку 110). То значи да у овом случају број сигнала одговара броју хемијски различитих угљеникових атома. Према томе ^{13}C НМР спектар 4-нитробензојеве киселине ће се састојати из 5 сигнала.

б) Угљеникови атоми који су у *орто* положају у односу на карбоксилну-групу су хемијски еквивалентни, па дају један сигнал. Исто важи за угљеникове атоме који су у *орто* положају у односу на нитро-групу.

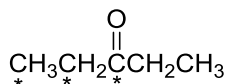


126.

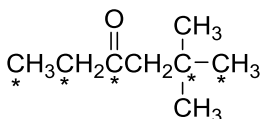
а) 4 сигнала



б) 3 сигнала



в) 5 сигнала

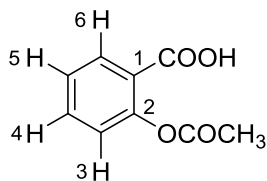


127. Само структура под б) одговара постављеном питању. ^1H и ^{13}C NMR спектри једињења под а) би се састојали од по четири сигнала. У примеру в) у ^1H NMR спектру било би 5 сигнала, а у ^{13}C NMR спектру шест сигнала. ^1H и ^{13}C NMR спектри једињења под г) би се састојали од по пет сигнала.

128. а) На основу облика сигнала и константи спрезања (представља разлику између хемијских померања појединих линија мултиплета и изражава се у Hz). може се закључити који сигнал одговара ком водонику. Тако дублет на 7,81 ppm потиче од водоника обележеним бројем 3. Овај водоник се спреже са водоником број 2 преко три везе (вицинално спрезање). Дублет на 8,77 ppm потиче од резонанце водоника обележеним бројем 1. Овај водоник се спреже са водоником 2 преко четири везе (даљинско спрезање). Сигнал на 8,40 ppm, који је у облику дублет-дублета, потиче од резонанце водоника обележеним бројем 2.

б) Синглет на 2,30 ppm потиче од резонанци шест водоникових атома двеју метил-група. Триплети на 2,65 и 3,95 ppm потичу од двеју метиленских-група. На основу табеле 1. (Прилог, стр. 94) може се закључити да сигнал мањег хемијског померања потиче од метиленске-групе везане за азот, док онај већег хемијског померања одговара метиленској-групи која је везана за кисеоник. То је и у складу са електронегативношћу поменутих хетероатома. Дублети на 6,75 и 7,35 ppm потичу од резонанци ароматичних водоника. На основу табеле 2. (Прилог, стр. 95) може се закључити да први сигнал потиче од водоникових атома који се налазе у *орто* положају до етокси-групе (δ 7,26 – 0,46 – 0,08 = 6,72), а други сигнал потиче од водоникових атома који се налазе у *орто* положају до брома (δ 7,26 + 0,18 – 0,10 = 7,34).

129. Ацетилсалицилна киселина спада у *орто*-дисупституисане деривате бензена а то значи да има четири водоникова атома у бензеновом прстену. Ти водоникови атоми су на доњој слици обележени бројевима од 3 до 6.



У ^1H НМР спектру запажају се четири сигнала следећих хемијских померања:

δ 7,15; 7,36; 7,63; 8,13 ppm.

Из табеле 2 (Прилог, стр. 95) добијају се следећи подаци:

H-3 $7,26 - 0,25 + 0,18 = 7,19$

H-4 $7,26 + 0,03 + 0,27 = 7,56$

H-5 $7,26 - 0,13 + 0,18 = 7,31$

H-6 $7,26 + 0,03 + 0,85 = 8,14$

На основу протонског НМР спектра и података добијених из табеле, прочитани спектар ацетилсалицилне киселине би био записан на следећи начин:

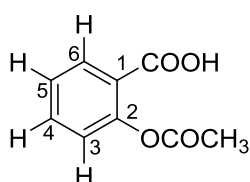
^1H NMR (CDCl_3): δ 7,15 (H-3); 7,36 (H-5); 7,63 (H-4); 8,13 (H-6).

130. На основу облика сигнала (триплет, квартет) може се закључити да од три могућа изомера дате молекулске формуле ($\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{Cl}$) само би етихлороформијат одговарао датом спектру.

131. У спектру имамо следеће сигнале: δ 1,30 (t, 3H); 3,82 (s, 2H); 4,24 (q, 2H).

Изомери а), в) и г) би имали другачије облике сигнала: а) синглет, триплет, триплет; в) триплет, триплет, синглет; г) синглет, синглет, синглет. Из овога се закључује да протонском НМР спектру по структури одговара само изомер б).

132. Поступак асигнације (тумачења) ^{13}C НМР спектра је сличан као код ^1H НМР спектра. Угљеникови атоми бензеновог прстена су на доњој слици обележени бројевима од 1–6.



II.2. NMR СПЕКТРОСКОПИЈА - РЕШЕЊА

У ^{13}C NMR спектру запажају се девет сигнала следећих хемијских померања:
 δ 21,0; 122,1; 124,0; 126,2; 132,5; 134,9; 151,3; 169,1; 169,7 ppm .

Сигнал најмањег хемијског померања (δ 21,0 ppm) одговара угљениковом атому метил-групе, док два сигнала блиских хемијских померања на 169,1 и 169,7 ppm одговарају угљениковим атомима двеју карбонилних-група. Остали сигнали потичу из бензеновог прстена.

Из табеле 3 (Прилог, стр. 96) добијају се следећи подаци за угљеникове атоме бензеновог прстена:

$$\text{C-1 } 128,5 + 2,4 - 6,4 = 124,5$$

$$\text{C-2 } 128,5 + 1,6 + 23 = 153,1$$

$$\text{C-3 } 128,5 - 0,1 - 6,4 = 122$$

$$\text{C-4 } 128,5 + 4,8 + 1,3 = 134,6$$

$$\text{C-5 } 128,5 - 0,1 - 2,3 = 126,1$$

$$\text{C-6 } 128,5 + 1,6 + 1,3 = 131,4$$

На основу добијених података из табеле ^{13}C NMR спектар би се записао на следећи начин:

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 21,0 (CH_3); 122,1 (C-3); 124,0 (C-1); 126,2 (C-5); 132,5 (C-6); 134,9 (C-4); 151,3 (C-2); 169,1 и 169,7 (CO из COOH и OSCOCH_3).

133. Из протонског NMR спектра, који се састоји из три сигнала, може се закључити да непознато једињење има три хемијски различита типа водоникових атома. Из релативног односа површине сигнала (3 : 1 : 2) и броја водоникових атома присутних у молекулу (12) може се закључити да први сигнал потиче од резонанце шест, други од резонанце два а трећи од резонанце четири водоника. Први сигнал који се јавља на 1,28 ppm је у облику триплета што нам говори да се у суседству водоника који дају тај сигнал налази CH_2 -група. Слично, сигнал на 4,20 ppm је у облику квартета и то нам говори да се у суседству водоника који дају тај сигнал налази CH_3 -група. Дакле, у молекулу имамо две етил-групе. Сигнал који се јавља на 3,35 ppm се састоји од само једне линије а то значи да у суседству нема водоника са којима би се спрезао.

^{13}C NMR спектар се састоји из четири сигнала са следећим хемијским померањима:

δ 14,0; 41,7; 61,5 и 166,6 ppm.

II.2. NMR СПЕКТРОСКОПИЈА - РЕШЕЊА

То значи да молекул има четири хемијски различита угљеника.

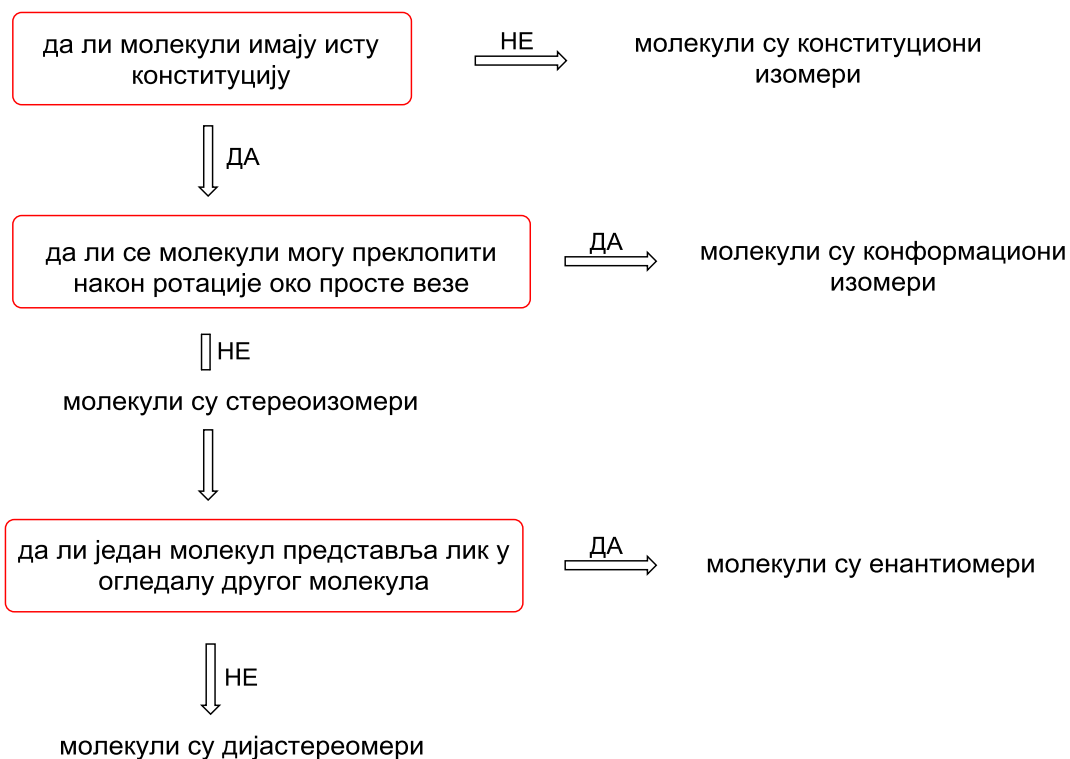
На основу резултата анализе NMR спектра и молекулске формуле долази се до закључка да је у питању диетилмалонат, $\text{CH}_2(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_2$, а одговарајући NMR спектри би се записали на следећи начин:

^1H NMR (CDCl_3): δ 1,28 (t, 6H, 2 CH_3); 3,35 (s, 2H, CH_2); 4,20 (q, 4H, 2 CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14,0 (2 CH_3); 41,7 (CH_2); 61,5 (2 CH_2); 166,6 (2CO).

III. ПРИЛОГ

Поступак код одређивања типа изомерије коју показују два молекула

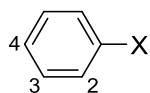


III. ПРИЛОГ

Табела 1. ¹H Хемијска померања у моносупституисаним алканима (δ у ppm у односу на тетраметилсилан)

Супституент	метил	етил		н-пропил			изопропил		терц-бутил	
	-CH ₃	-CH ₂	-CH ₃	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₃	-CH	-CH ₃	-CH ₃	
C	-H	0,23	0,86	0,86	0,91	1,33	0,91	1,33	0,91	0,89
	-CH=CH ₂	1,71	2,00	1,00						1,02
	-C≡CH	1,80	2,16	1,15	2,10	1,50	0,97	2,59	1,15	1,22
	-фенил	2,35	2,63	1,21	2,59	1,65	0,95	2,89	1,25	1,32
X	-F	4,27	4,36	1,24						1,34
	-Cl	3,06	3,47	1,33	3,47	1,81	1,06	4,14	1,55	1,60
A	-Br	2,69	3,37	1,66	3,35	1,89	1,06	4,21	1,73	1,76
	-I	2,16	3,16	1,88	3,16	1,88	1,03	4,24	1,89	1,95
O	-OH	3,39	3,59	1,18	3,49	1,53	0,93	3,94	1,16	1,22
	-O-алкил	3,24	3,37	1,15	3,27	1,55	0,93	3,55	1,08	1,24
	-O-C=C	3,5	3,7	1,3						
	-O-фенил	3,73	3,98	1,38	3,86	1,70	1,05	4,51	1,31	
	-OCOCH ₃	3,67	4,05	1,21	3,98	1,56	0,97	4,94	1,22	1,45
	-OCO-фенил	3,88	4,37	1,38	4,25	1,76	1,07	5,22	1,37	1,58
N	-NH ₂	2,47	2,74	1,10	2,61	1,43	0,93	3,07	1,03	1,15
	-NHCOCH ₃	2,71	3,21	1,12	3,18	1,55	0,96	4,01	1,13	1,28
	-NO ₂	4,29	4,37	1,58	4,28	2,01	1,03	4,44	1,53	1,59

*E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: Таблице за одређивање структуре органских спојева спектроскопским методама, превод са немачког, издавач превода: Savez kemičara i tehnologa Hrvatske, 1982, стр. H5.

Табела 2.* Процена хемијских померања ароматичних протона у супституисаним бензенима (δ у ppm у односу на тетраметилсилан)

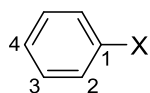
$$\delta_{H_i} = 7.26 + Z_i$$

Супституент X	Z ₂	Z ₃	Z ₄
C			
-H	0	0	0
-CH ₃	-0,20	-0,12	-0,22
-CH ₂ CH ₃	-0,14	-0,06	-0,17
-CH(CH ₃) ₂	-0,13	-0,08	-0,18
-C(CH ₃) ₃	0,02	-0,08	-0,21
-CH ₂ Cl	0	0	0
-CF ₃	0,32	0,14	0,20
-CCl ₃	0,64	0,13	0,10
-CH ₂ OH	-0,07	-0,07	-0,07
-CH=CH ₂	0,06	-0,03	-0,10
-CH=CH-фенил	0,15	-0,01	-0,16
-C≡CH	0,15	-0,02	-0,01
-C≡C-фенил	0,19	0,02	0,00
-фенил	0,37	0,20	0,10
X			
-F	-0,26	0,00	-0,20
-Cl	0,03	-0,02	-0,09
-Br	0,18	-0,08	-0,04
-I	0,39	-0,21	0,00
O			
-OH	-0,56	-0,12	-0,45
-OCH ₃	-0,48	-0,09	-0,44
-OCH ₂ CH ₃	-0,46	-0,10	-0,43
-O-фенил	-0,29	-0,05	-0,23
-OSCOCH ₃	-0,25	0,03	-0,13
-OSO-фенил	-0,09	0,07	-0,01
N			
-NH ₂	-0,75	-0,25	-0,65
-NHCH ₃	-0,80	-0,22	-0,68
-N(CH ₃) ₂	-0,66	-0,18	-0,67
-NHCOCH ₃	0,12	-0,07	-0,28
-NO ₂	0,95	0,26	0,38
O 			
-CHO	0,56	0,22	0,29
-COCH ₃	0,62	0,14	0,21
-COCH ₂ CH ₃	0,63	0,13	0,20
-CO-фенил	0,47	0,13	0,22
-COOH	0,85	0,18	0,27
-COOCH ₃	0,71	0,11	0,21
-COO-фенил	0,90	0,17	0,27
-CONH ₂	0,61	0,10	0,17
-COCl	0,84	0,22	0,36
-COBr	0,80	0,21	0,37

*E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: Таблице за одређивање структуре органских спојева спектроскопским методама, превод са немачког, издавач превода: Savez kemičara i tehnologa Hrvatske, 1982, str. H255.

III. ПРИЛОГ

Табела 3. ¹³C Хемијска померања у моносупституисаним бензенима (δ у ppm у односу на тетраметилсилан)



$$\delta_{C_i} = 128.5 + Z_i$$

Супституент X	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄
-H	0,0	0,0	0,0	0
-CH ₃	9,3	0,6	0,0	-3,1
-CH ₂ CH ₃	15,7	-0,6	-0,1	-2,8
-CH(CH ₃) ₂	20,1	-2,0	0,0	-2,5
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	14,2	-0,2	-0,2	-2,8
-C(CH ₃) ₃	22,1	-3,4	-0,4	-3,1
-CH ₂ Cl	9,1	0,0	0,2	-0,2
-CH ₂ Br	9,2	0,1	0,4	-0,3
-CF ₃	2,6	-3,1	0,4	3,4
-CH ₂ OH	13,0	-1,4	0,0	-1,2
-CH ₂ NH ₂	14,9	-1,6	-0,2	-2,0
-CH ₂ CN	1,6	-0,7	0,5	-0,7
-CH=CH ₂	7,6	-1,8	-1,8	-3,5
-C≡CH	-6,1	3,8	0,4	-0,2
-фенил	13,0	-1,1	0,5	-1,0
X -F	35,1	-14,3	0,9	-4,4
A -Cl	6,4	0,2	1,0	-2,0
-Br	-5,4	3,3	2,2	-1,0
Л -I	-32,3	9,9	2,6	-0,4
O -OH	26,9	-12,7	1,4	-13,6
-OCH ₃	30,2	-14,7	0,9	-8,1
-O-фенил	29,1	-9,5	0,3	-5,3
-OCOCH ₃	23,0	-6,4	1,3	-2,3
N -NH ₂	19,2	-12,4	1,3	-9,5
-NHCH ₃	21,7	-16,2	0,7	-11,8
-N(CH ₃) ₂	22,4	-15,7	0,8	-11,8
-NHCOCH ₃	11,1	-9,9	0,2	-5,6
-NO ₂	19,6	-5,3	0,8	6,0
O -CHO	9,0	1,2	1,2	6,0
-COCH ₃	9,3	0,2	0,2	4,2
-COOH	2,4	1,6	-0,1	4,8
-COOCH ₃	2,1	1,2	0,0	4,4
-CONH ₂	5,4	-0,3	-0,9	5,0
-COCl	4,6	2,9	0,6	7,0

*E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: Таблице за одређивање структуре органских спојева спектроскопским методама, prevod sa nemačkog, izdavač prevoda: Savez kemičara i tehnologa Hrvatske, 1982, str. C120.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Samardžija-Jovanović, V. Jovanović: „Organska stereochemija“, Akademska misao, Beograd, 2008.
2. G. Stojanović: „Organska stereochemija“, Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2007.
3. M. LJ. Mihailović: „Osnovi teorijske organske hemije i stereochemije“, Građevinska knjiga, Beograd, 1990.
4. V. Savić: „Stereochemija organskih jedinjenja“, Farmaceutski fakultet, Beograd, 2017.
5. K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore: „Organska hemija: struktura i funkcija“, prevod sa engleskog, 4. izdanje, Data Status, Beograd, 2004.
6. S. M. Milosavljević: „Strukturne instrumentalne metode“, Hemijski fakultet, Beograd, 1994.