

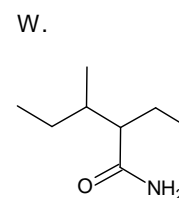
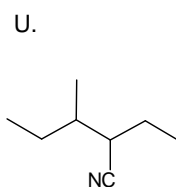
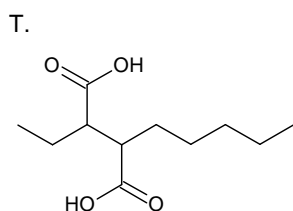
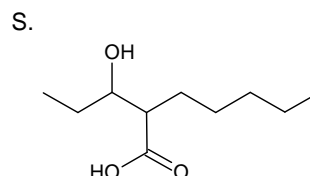
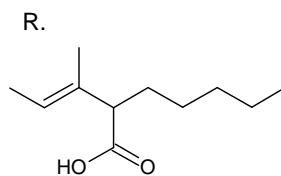
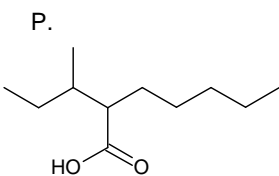
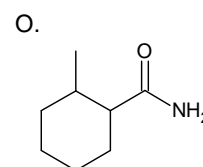
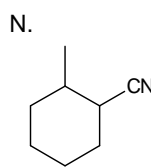
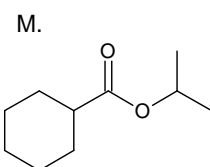
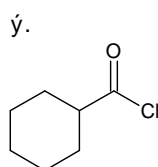
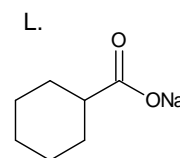
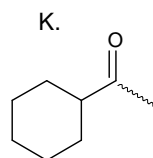
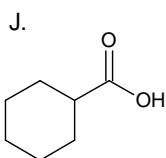
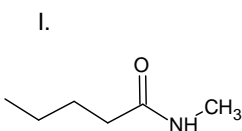
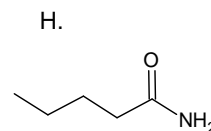
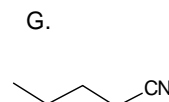
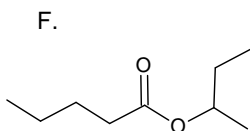
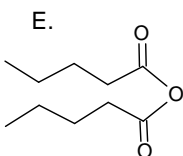
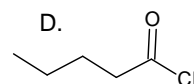
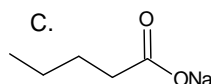
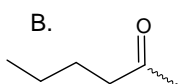
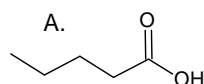


Kwasy organiczne

1. Narysuj wzory półstrukturalne poniższych kwasów:

- | | | |
|----------------|----------------|--------------------------|
| a. glicerynowy | b. cytrynowy | c. szczawiooctowy |
| d. bursztynowy | e. cynamonowy | f. akrylowy |
| g. jabłkowy | h. walerianowy | i. fosfoenolopirogronowy |

2. Nazwij związki i grupy (wolna wartość ciwo zaznaczona linią falistą)

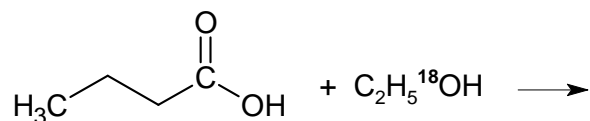




3. Narysuj po jednym wzorze izomeru α cuchowego oraz izomeru przestrzennego kwasu 4-metyloheks-2-enowego. Podaj nazwy narysowanych związków (uwzględniaj c dla izomerów przestrzennych konfiguracji wg systemu E, Z i R, S).
4. Narysuj wzory wszystkich izomerów przestrzennych kwasu winowego, oznacz konfigurację przestrzenną każdego centrum chiralnego oraz wyróżnij pary enancjomerów i diastereoizomerów. Zdefiniuj pojęcia kwas mezowinowy i kwas gronowy.
5. Narysuj wzory poniższych związków:
 - a. kwas 4-(but-1-en-2-yl)-3-(chlorometylo)-2-etenyl-5-metylohept-6-enowy
 - b. kwas 3-[(1Z)-3-karboksyprop-1-en-1-yl]benzoesowy
 - c. kwas 5-formyl-3-metoksy-4-(2-oksobutyl)oktanowy
 - d. kwas 2-[(2E)-1-bromo-2-(chlorometylo)pent-2-en-3-yl]-3-(1-hydroksypropyl)butanodiowy
 - e. kwas 4-formyl-7-hydroksy-2-metoksy-3-okso-6-oksabicyklo[3.2.1]oktano-8-karboksylowy
6. Jak zmienia się moc kwasów (rośnie czy maleje) jeżeli wartość stałej kwasowej K_a rośnie?
Który kwas jest mocniejszy: kwas 2,3-dihydroksybenzoesowy ($K_a = 1.14 \cdot 10^{-3}$) czy kwas 2,4-dihydroksybenzoesowy ($K_a = 5.15 \cdot 10^{-4}$)?
7. Ułóż w kolejno ci wzrastającej kwasowości i wyjaśnij jakie efekty mają wpływ na tak kolejno:
 - a) kwas octowy, kwas chlorooctowy, kwas dichlorooctowy, kwas trichlorooctowy
 - b) kwas 2-chloropentanowy, kwas 3-chloropentanowy, kwas 4-chloropentanowy
 - c) kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas propanowy
8. Odpowiedz na poniższe pytania:
 - a. Jakie reakcje nazywamy reakcjami acylacji?
 - b. Co oznacza określenie α grupa acylowa i β grupa acetylowa?
 - c. Podaj wzory i nazwy systematyczne trzech grup acylowych.
 - d. Narysuj wzory formylu, malonylu, sukcylnylu i oksalilu.
 - e. Wymień rodzki acylujące wg wzrastającej reaktywności w reakcjach acylacji.
 - f. Jakie związki mogą na acylować?
 - g. Czy grupa acylowa jest odczynnikiem nukleofilowym czy elektrofilowym?
 - h. Jakim typem reakcji jest otrzymywanie chlorków kwasowych (np. substytucji, addycji i utleniania) czy reakcja jest elektrofilowa, nukleofilowa itp.)
9. Napisz równania reakcji i nazwij produkty kwasu butanowego z:
 - a) Mg
 - b) chlorkiem tionylu
 - c) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - d) amoniakiem
 - e) Cl_2 (wobec P)



10. Napisz wzór produktu reakcji zwracając uwagę na obecność izotopu tlenu w cząsteczce alkoholu.



11. Wyjaśnij dlaczego addycja HBr do kwasu akrylowego zachodzi niezgodnie z regułą Markownikowa.

12. Napisz równanie reakcji benzoesu etylu z:

- amoniakiem
- LiAlH_4
- bromkiem etylomagnezowym
- Br_2 (wobec kwasu Lewisa)

13. Narysuj wzory bezwodników kwasów octowego, propanowego oraz ich bezwodnika mieszanego.

Który z kwasów: fumarowy, ftalowy, tereftalowy, maleinowy może tworzyć bezwodniki cykliczne?

14. Napisz reakcje chlorku benzoilu z:

- wodą
- amoniakiem
- propan-2-aminą
- chlorkiem etylomagnezowym
- toluenem (wobec AlCl_3)
- fenolem

15. Wyjaśnij pojęcia:

- zmydlanie estrów
- amonoliza
- transestryfikacja

16. Z N-etylobenzamidu otrzymaj:

- benzoetan sodu
- alkohol benzylowy
- N-benzyloetyloamin

17. Podaj definicje następujących pojęć: α -lakton, β -lakton, δ -lakton, laktyd, laktam.

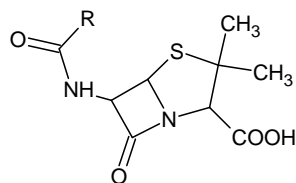
18. Lakton kwasu o-hydroksycynamonowego (kumaryna) jest odpowiedzialny za zapach wieńca siana. Narysuj jego wzór.

19. Otrzymaj kwas masłowy z:

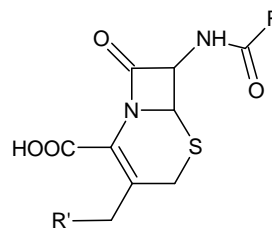
- butan-1-olu
- 1-bromobutanu
- 1-bromopropanu
- okt-4-enu



20. We wzorach podanych antybiotyków (penicyliny i cefalosporyny) znajdź wiązania - laktamowe.



penicylina



cefalosporyna

21. Kwas hydroksyfenylooctowy można wydzielić z gorzkich migdałów. Zaproponuj metodę otrzymywania tego kwasu z benzaldehydu (wskazówka: w jednym etapie syntezy występuje cyjanohydryna).

22. Zaproponuj mechanizm reakcji kondensacji Claisena zachodzącej w środowisku etanolanu sodu dla:

- propionianu etylu
- mieszaniny octanu etylu i propionianu etylu

23. Otrzymaj:

- kwas szczawiowy z benzenu
- aspiryn z fenolu

24. Otrzymaj z acetyleny:

- kwas malonowy
- acetylooctan etylu
- kwas glikolowy

25. W jaki sposób wykorzystując spektroskopię ^1H NMR można odróżnić dwa izomeryczne amidy, jakimися N-metylopropanamid i N,N-dimetyloacetamid?

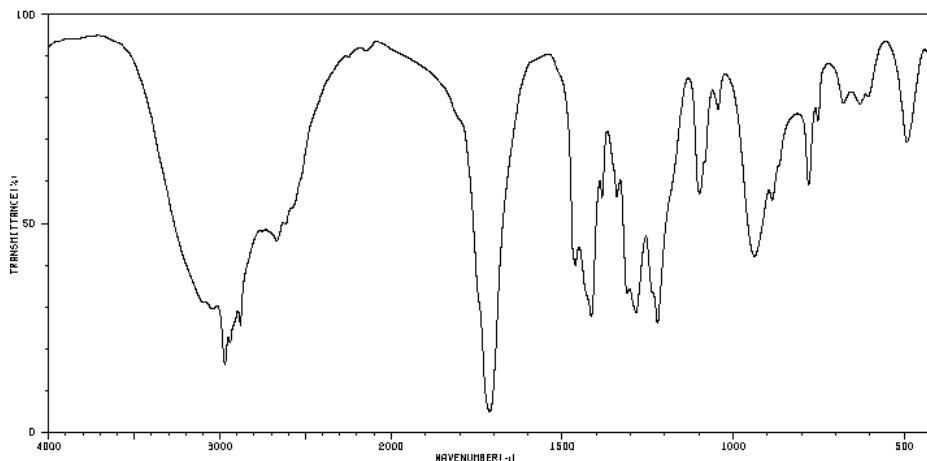
26. Jaki jon związany z przegrupowaniem McLafferty'ego pojawi się w detektorze spektrometru masowego dla amidu kwasu heksanowego? Podaj jego wzór i wartość m/z.



27. Dla dwóch kwasów podano komplety widm IR, MS, NMR. Zidentyfikuj kwasy i podaj interpretację ich widm.

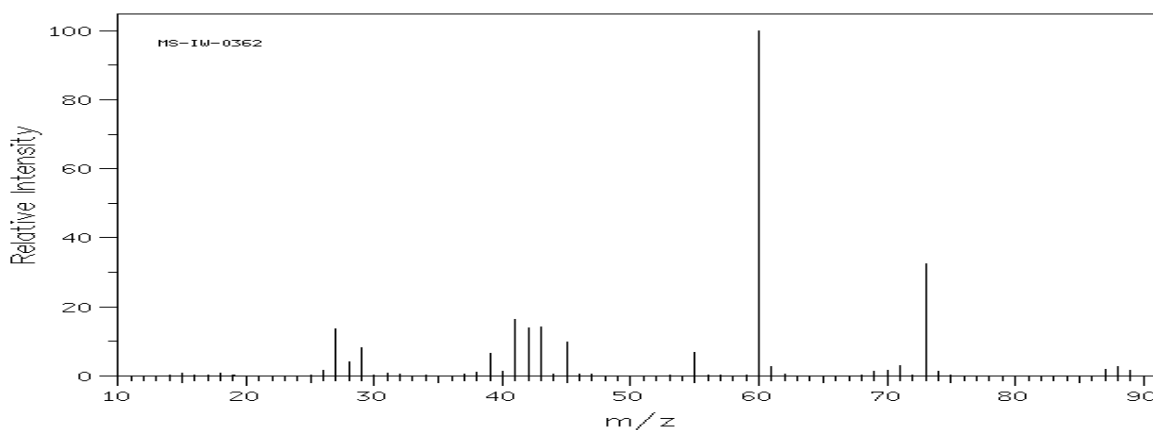
Kwas A

IR



2971	15	1451	38	1098	66	678	77
2940	20	1415	26	1050	77	629	77
2880	24	1384	53	1044	74	492	66
2801	44	1341	66	937	41		
2668	44	1285	27	886	53		
1712	4	1235	32	780	57		
1467	39	1222	26	762	72		

MS



¹H NMR (w ppm)

0.98 (t, 3H), 1.67 (m, 2H), 2.33 (t, 2H), 11.51 (s, 1H)

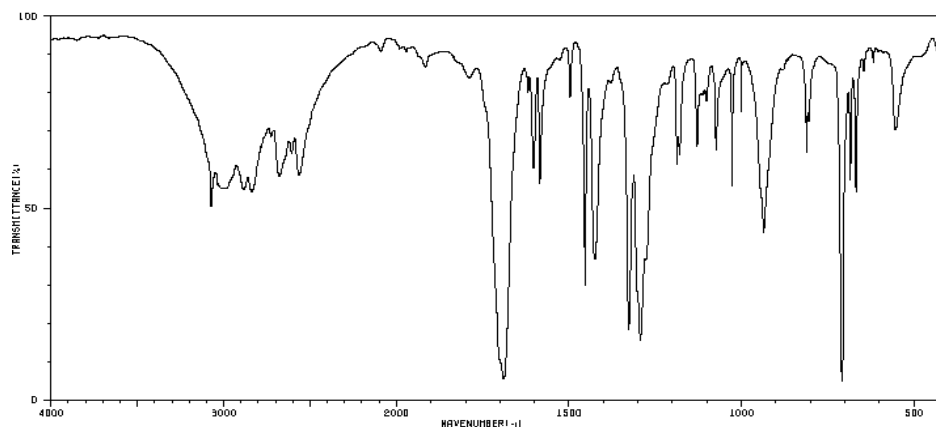
¹³C NMR (w ppm)

181, 36.18, 18.4, 13.7



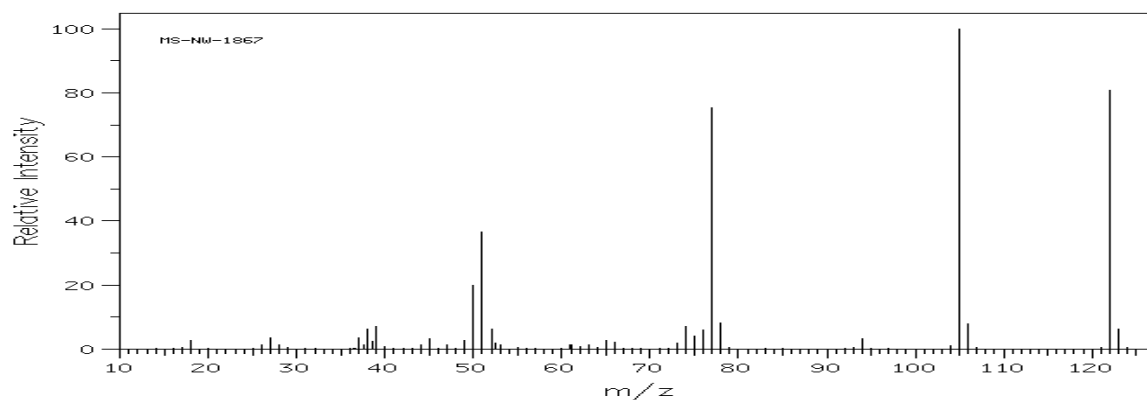
Kwas B

IR



3073	49	2678	67	1426	36	1112	77	936	42
3012	53	2607	62	1327	17	1107	77	812	62
2998	53	2564	57	1294	14	1102	74	805	70
2986	53	1689	6	1187	68	1074	62	708	4
2886	52	1603	58	1180	60	1028	53	685	55
2838	52	1585	59	1129	84	1001	72	667	52
2726	66	1464	28	1118	77	943	60	654	68

MS



$^1\text{H NMR}$ (w ppm) 7.45 (t 2H), 7.62 (t 1H), 8.12 (d 2H), 12.1 (s 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (w ppm) 172.8, 133.69, 130.28, 129.4, 128.47,



28. Związek A o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{10}O_3$ wykazuje własności kwasowe oraz daje pozytywne reakcje z 2,4-dinitrofenylohydrazyną. W widmach spektroskopowych obserwuje się opisane poniżej efekty.

- Napisz reakcję związku A z 2,4-dinitrofenylohydrazyną.
- Wpisz wzór związku w dużej ramce i oznacz literami A, B itd. różnicowe atomy wodoru, a następnie wpisz te litery obok sygnałów opisujących widmo 1H NMR.

1H NMR:

11.7 ppm (s, 1H) 9.2 ppm (t, 1H)

7.9 ppm (d, 1H) 7.4 ppm (t, 1H)

7.3 ppm (t, 1H) 7.2 ppm (d, 1H)

2.4 ppm (t, 2H) 1.4 ppm (k, 2H)

Wzór związku A

^{13}C NMR [ppm] 195, 167, 135, 134, 133, 131, 129, 127, 29, 13

- Opisz pasma w widmie IR

położenie pasma [cm^{-1}]	rodzaj drga (np. rozciągające)	drżenie wiązania	położenie pasma [cm^{-1}]	rodzaj drga (np. rozciągające)	drżenie wiązania
3233-2678			1750		
2976			1545		
2733			1501		
1721			1495		

29. Podaj nazwy zwyczajowe kwasu tetraciszowego składającego się z 18 atomów węgla i (9, 12, 15). Jakiego typu omega jest ten kwas?

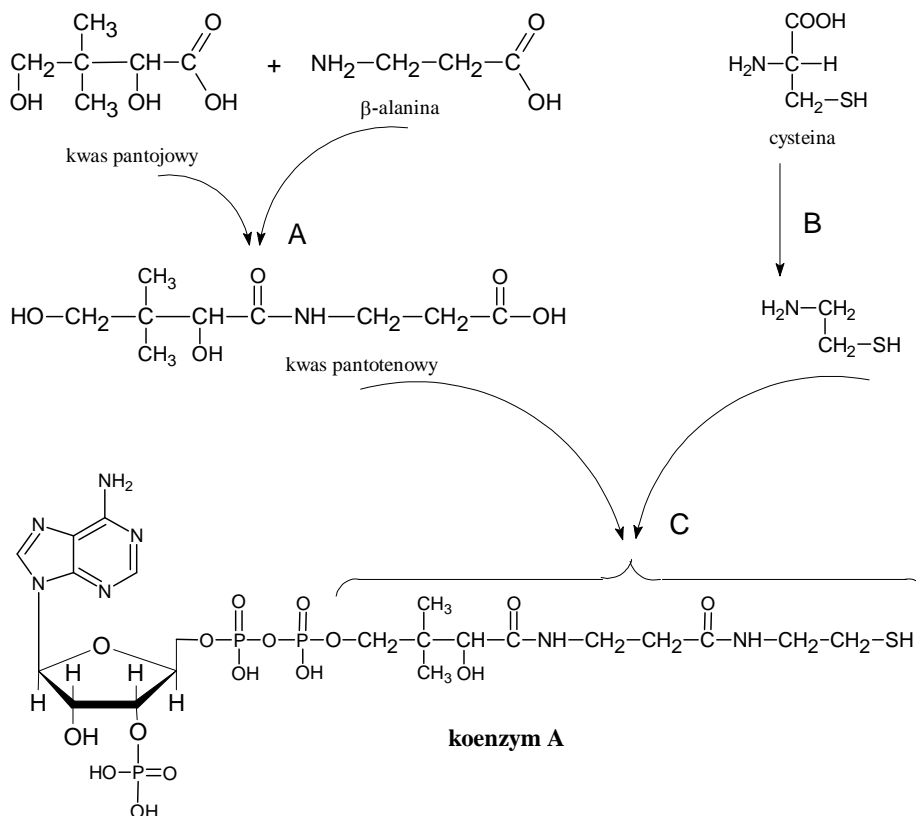
30. Narysuj wzory półstrukturalne i podaj nazwy kwasów tetraciszowych o następujących symbolach numerycznych:

- 18:3 (6c, 9c, 12c)
- 20:5 (5c, 8c, 11c, 14c, 17c)
- 22:1 (13c)



29. W organizmach żywych związkiem służącym do przenoszenia grup acylowych jest koenzym A ó (CoA).

- a) Poniżej pokazano trzy reakcje (A, B, C) prowadzące do utworzenia CoA. Określ typ tych reakcji.
- b) Połączenie koenzymu A z resztą acylową umożliwia jej transport w organizmie. Acylo-CoA powstaje w wyniku acylowania grupy tiolowej CoA. Narysuj wzór acetylo-CoA, sukcylo-CoA.





30. W ywych organizmach jednym z miejsc wyst powania kwasów jest cykl Krebsa zwany cyklem kwasu cytrynowego lub cyklem kwasów trikarboksylowych.

- Podaj nazwy zwyczajowe kwasów A, F, G, H, J.
- Które z kwasów w cyklu Krebsa wykazuj stereoisomeri ? Na rysunku przedstawiono kwasy w konfiguracjach w jakich wyst puj w organizmie. Okre l jakie to izomery (R czy S lub E czy Z).
- Proces II katalizowany enzymatycznie prowadzi do otrzymania kwasu izocytrynowego; czy atwo byoby przeprowadzi tak reakcj laboratoryjnie? Uzasadnij odpowied .
- Jaki izomeryczny kwas mógłby dawa proces VI prowadzony w warunkach laboratoryjnych?
- Czy proces VII jest reakcj stereoselektywn czy stereospecyficzn ?
- Korzystaj c z podanego wczesniej wzoru koenzymu A odpowiedz jakim typem zwi zku jest zwi zek E?
- Proces IX czyli powstanie kwasu cytrynowego ze szczawianu jest reakcj kondensacji aldolowej szczawiooctanu z acetylokoenzymem A, a nast pnie hydrolizy powstaego produktu. Przedstaw jak zachodzi ta reakcja. Aby wzory wyst puj cych zwi zków nie byy zbyt rozbudowane zast p wzór koenzymu A skrótem CoA-SH.
- Okre l jakiego typu reakcjami s reakcje I-IX. W niektórych z nich mamy do czynienia z dwoma typami reakcji.

(Dla uatwienia podano z jakiego typu reakcji mo na wybiera : dehydratacja, dehydrogenacja, dekarboksylacja, estryfikacja, hydratacja, hydrogenacja, hydroliza, kondensacja, utlenienie).

