

UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i: KJ101 Kjemi I

Eksamensdag: 11 juni, 2002

Tid for eksamen: 0900 - 1500

Oppgavesettet er på 4 sider

Vedlegg: Ingen

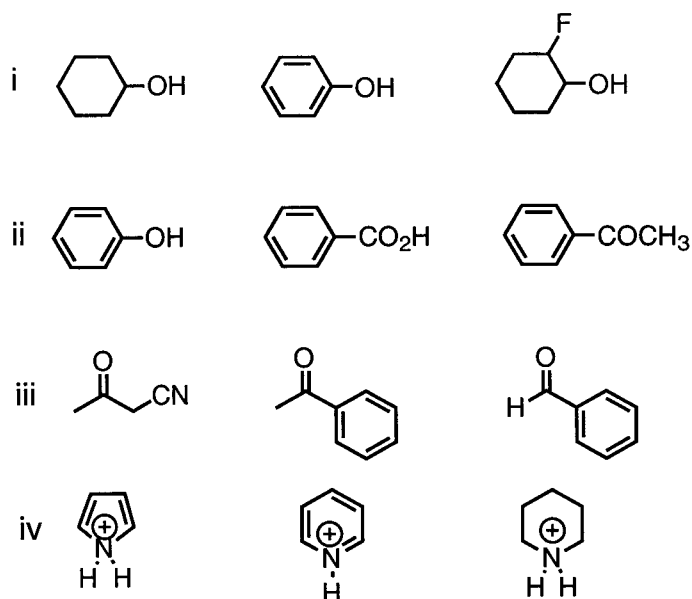
Tillatte hjelpemidler: Alle skriftlige håndskrevne og trykte hjelpemidler, lommekalkulator / grafisk kalkulator og et enkelt molekylbyggesett.

Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene

Ved bedømmelse kan hver av oppgavene 1 – 5 gis maksimalt 20 poeng

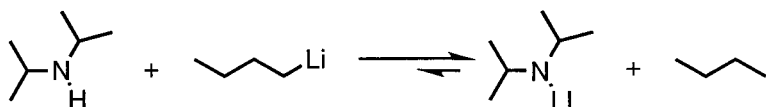
Oppgave 1

(a) Ranger hver av følgende gruppe molekyler etter avtagende surhet. Svaret skal begrunnes kort.



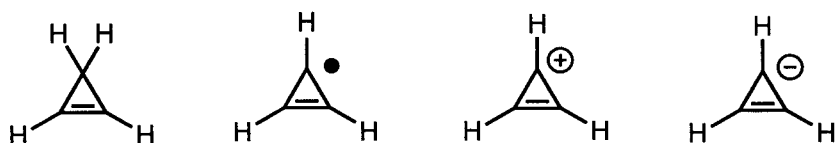
(b) Vis detaljert mekanisme for basisk hydrolyse av etylacetat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Forklar også hvorfor det ikke er mulig å lage etylacetat fra bare eddiksyre og natriumetoksid. Foreslå en alternativ syntese av etylacetat fra eddiksyre.

- (c) 2-Butanon reageres med sterk base og deretter med jodmetan. Det dannes en blanding av 2 produkter, begge med summeformel $C_5H_{10}O$. Vis hvordan disse to produktene dannes og skisser 1H NMR spekterene deres.
- (d) Reaksjonen beskrevet i punkt c kan utføres med LDA (litiumdiisopropylamid) som base. LDA er en sterk base som genereres fra en annen sterk base; $n-BuLi$ (n -butyllitium). Dannelse av LDA er vist under. Forklar hvorfor reaksjonen i punkt c ikke bør utføres med $n-BuLi$ som base. Reaksjonen vist under er sterk forskjøvet mot høyre. Hva er den sterkeste basen, $n-BuLi$ eller LDA?

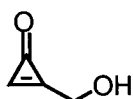


Oppgave 2

- (a) *tert*-Butylbenzen nitreres med en blanding av salpetersyre (HNO_3) og svovelsyre (H_2SO_4). Det dannes ett produkt. Det 1H dekkoblete ^{13}C NMR spekteret av dette produktet viser 4 signaler i området 100–150 ppm. Vis mekanisme for reaksjonen og skisser 1H NMR spekteret til produktet.
- (b) Foreslå en syntesevei fra ~~*p*~~-(*tert*-butyl)benzen til *p*-(*tert*-butyl)anilin. Av besvarelsen skal det tydelig fremkomme hvilke reagenser du velger og hvilke isolerbare mellomprodukter som dannes. Mekanismer kreves ikke.
- (c) Forklar hvilke av forbindelsene vist under som er aromatiske.



Naturproduktet penicitrin har antibiotisk effekt. Man kan argumentere at 3-ringen i penicitrin har aromatisk karakter, forklar.

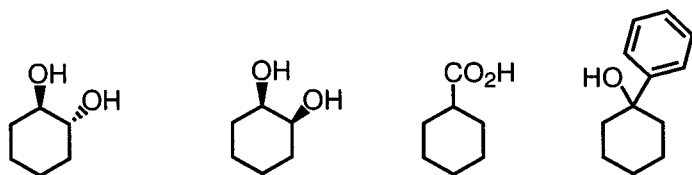


Penicitrin

Oppgave 3

- (a) Tegn strukturene til propen og propyn slik at alle bindinger i molekylene vises. Angi hybridisering til alle C-atomer og angi alle bindingsvinkler i molekylene.

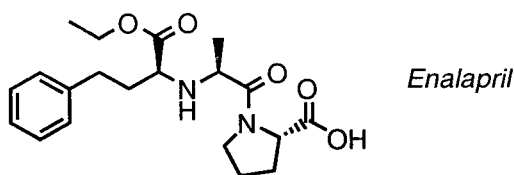
- (b) Alle forbindelsene under kan lages fra sykloheksen i ett eller flere trinn. Vis hvordan dette kan gjøres. For optisk aktive forbindelser, skal du foreslå syntese av racemisk blanding. Av besvarelsen skal det tydelig fremkomme hvilke reagenser du velger og hvilke isolerbare mellomprodukter som dannes. Mekanismer kreves ikke. Forklar hvorfor *trans*-diolen er optisk aktiv, men ikke *cis*-isomeren. Gi fullstendige systematiske navn på de to diolene som er tegnet.



- (c) Vis reaksjonsmekanisme for addisjon av HCl til 1-penten i gassfase og tegn energidiagram for reaksjonen. Forklar hvorfor aktiveringsenergien for tilsvarende addisjon av HCl til $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$ vil være lavere.

Oppgave 4

- (a) Strukturen til enalapril er vist under. Enalapril forekommer blandt annet i legemiddelet RenitecTM, som benyttes i behandling av høyt blodtrykk. Vis hvilke forskjellige funksjonelle grupper som finnes i molekylet og identifiser det sureste og det mest basiske senteret i molekylet.



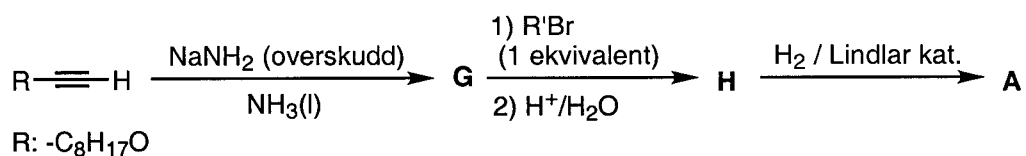
- (b) Identifiser de kirale sentra i molekylet og bestem absolutt konfigurasjon til disse.
- (c) Enalapril er et såkalt *prodrug*. Det vil si at enalapril hydrolyseres i kroppen til enalaprilat, som er den egentlig blodtrykkssenkende forbindelsen. Relativt mild hydrolyse av enalapril i laboratoriet vil også kunne gi enalaprilat. Foreslå struktur av enalaprilat og gjør rede for hvilke andre produkter som kan dannes ved kraftigere hydrolysebetingelser.
- (d) Enalapril inneholder flere kirale sentra og forskjellige isomere av enalapril vil kunne ha forskjellig biologisk effekt. Ofte er fremstilling av rene enantiomere svært krevende, men i dette tilfelle kan enalapril fremstilles fra lett tilgjengelige kirale byggestener. Identifiser minst to av disse (det kreves ikke et fullstendig synteseforslag, bare forslag til byggestener).

Oppgave 5

Et insektferomon **A** har summeformel $C_{14}H_{28}O$. Katalytisk hydrogenering av **A** gir **B** ($C_{14}H_{30}O$) og reaksjon mellom **A** og PCC gir **C** ($C_{14}H_{26}O$). Ozonolyse av **A** kan gi **D** ($C_5H_{10}O$) og **E** ($C_9H_{18}O_2$). I 1H NMR spekteret til **D** ser man blandt annet en triplett ved ca. 10 ppm og i det 1H dekkoblete ^{13}C NMR spekteret ser man 5 signaler. **E** kan oksideres til **F** og **F** dannes også når syklononen behandles med $KMnO_4$ i surt miljø.

(a) Tegn strukturene til forbindelsene **A** – **F**. Svarene skal begrunnes. Basert på opplysningene gitt over, er det to mulige strukturer for **A**, vis begge.

(b) For å entydig bestemme strukturen til **A**, ble følgende reaksjonssekvens utført:



Tegn strukturene til forbindelse **A**, **G** og **H**.