

UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

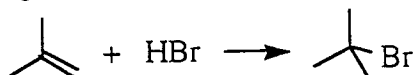
Eksamen i: KJ 120 - Organisk kjemi I
 Eksamensdag: 18. desember 2001
 Tid for eksamen: 0900 - 1500
 Oppgavesettet er på 5 sider
 Vedlegg: Spektroskopitabeller (side 5 i oppgavesettet)
 Tillatte hjelpemidler: Molekylbyggesett

Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene

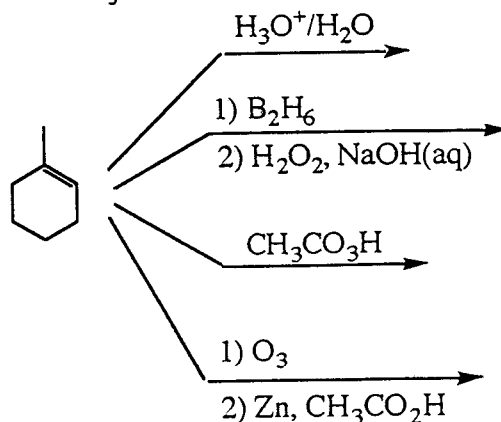
Alle 5 oppgaver gis samme vekt ved bedømmelse

Oppgave 1

- a) Tegn strukturen til propen slik at alle bindinger i molekylet vises. Angi hybridisering til alle C-atomer og angi alle bindingsvinkler i molekylet.
- b) Tegn et energidiagram for følgende transformasjon.

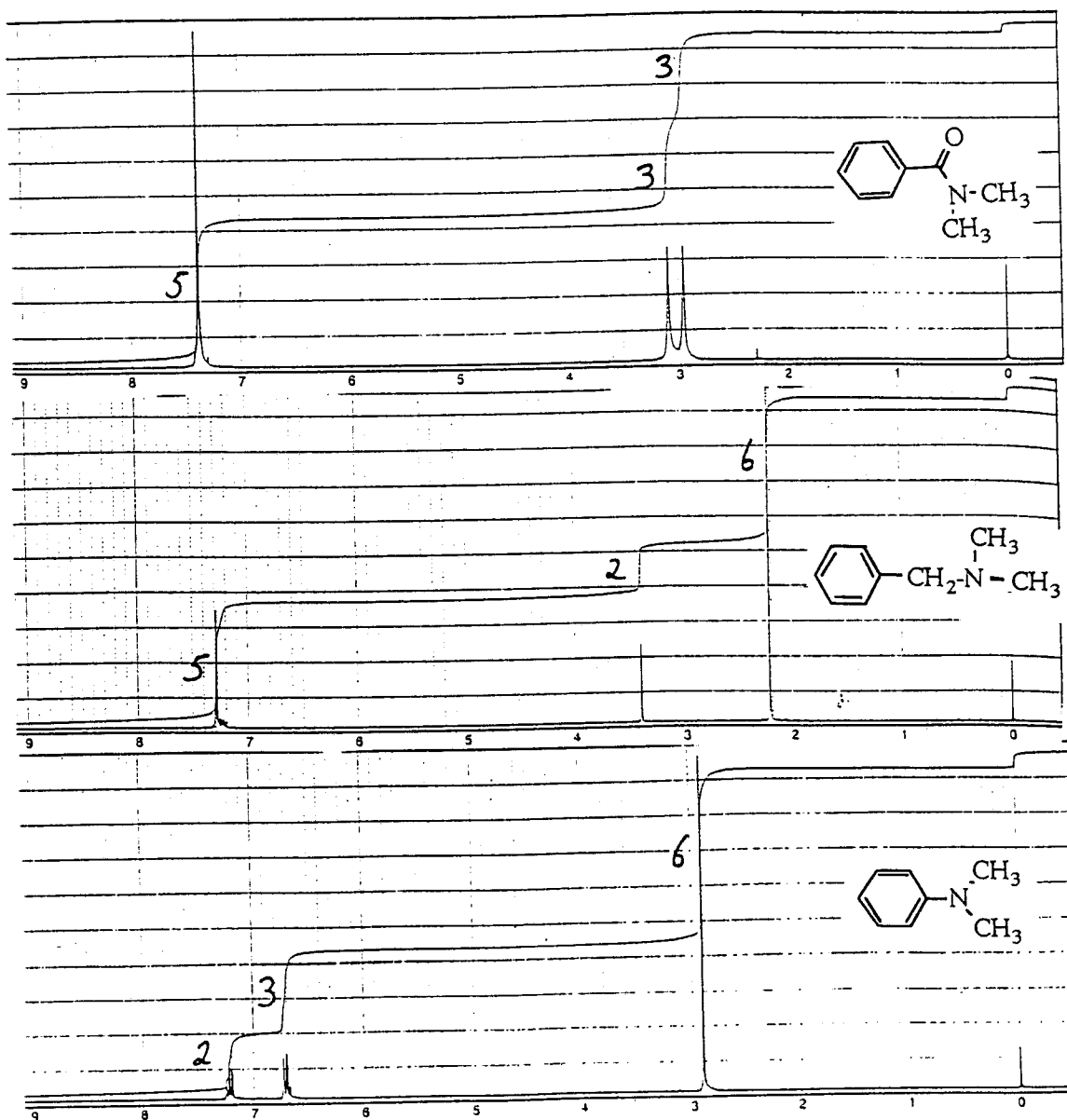


- c) Tegn detaljert mekanisme for bromering av *cis*-buten. Angi om produktet er optisk aktivt, en *meso*-forbindelse eller en racemisk blanding.
- d) Tegn produktet for hver av reaksjonene.



Oppgave 2

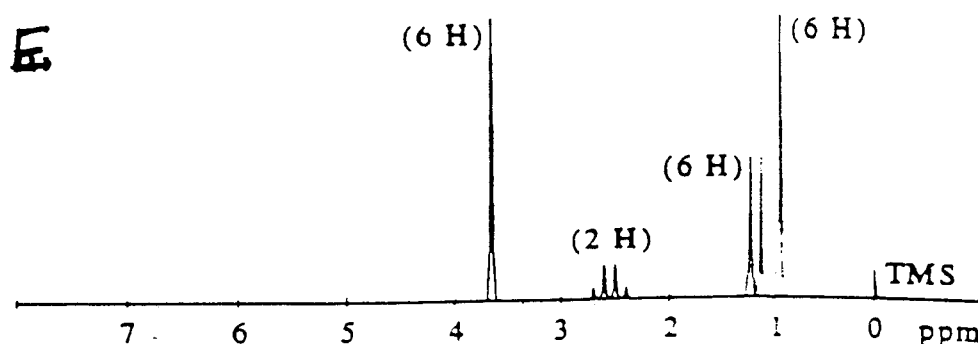
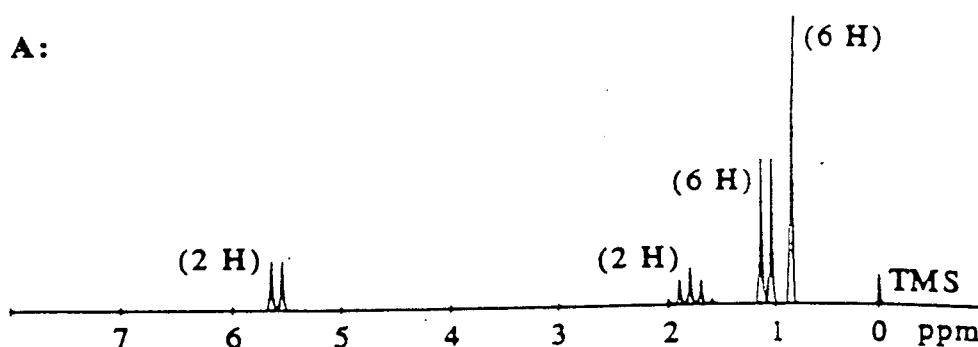
- a) Tegn strukturen til pentanal, 2-pentanon og 3-pentanon og skisser ^1H NMR spektra for disse tre forbindelsene. I spekterskissen skal ca. kjemisk skift og relativt integral til hver topp tydelig fremkomme. Det samme gjelder evt. oppsplitting av signalene.
- b) Skisser hydrogen-dekoblete ^{13}C NMR spektra for pentanal, 2-pentanon og 3-pentanon. Angi hvilket koblingsmønster du ville funnet for hver topp dersom ^{13}C NMR spekterene ikke hadde vært dekoblete.
- c) Diskuter muligheten for å skille mellom de tre isomerene pentanal, 2-pentanon og 3-pentanon ved hjelp av IR spektroskopi.
- d) Under ser du ^1H NMR spektra til 3 forskjellige *N,N*-dimetylaminoforbindelser. Forklar hvorfor de to metylgruppene gir opphav til to signaler i spekteret av *N,N*-dimetylbensamid, mens metylgruppene i *N,N*-dimetylbensylamin og *N,N*-dimetylanilin gir bare ett signal. Tallverdier for relative integraller for toppene er påført spekterene.



Oppgave 5

Den optisk aktive forbindelse **A** (C_9H_{16}) har to stereosentere, begge med *R*-konfigurasjon. Tilsvarende *R,S*-isomer er ikke optisk aktiv. 1H NMR spekteret til **A** er skissert under. Katalyttisk hydrogenering av **A** gir **B** (C_9H_{18}). Ozonolyse av **A** etterfulgt av reduktiv opparbeidelse gir den optisk aktive forbindelsen **C**. Oksidasjon av **C** med $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ gir **D**. Reaksjon mellom **D** og tionylklorid ($SOCl_2$) etterfulgt av metanol, gir **E**. IR-spekteret til **E** viser kraftig absorpsjon ved 1735 cm^{-1} . 1H NMR spekteret til **E** er skissert under. Behandling av **E** med 4 ekvivalenter metylmagnesiumbromid (CH_3MgBr) etterfulgt av vandig opparbeidelse, gir **F**. Forbindelse **F** er optisk aktiv og har en bred IR absorpsjon ved 3400 cm^{-1} . Når **F** varmes opp i nærvær av svovelsyre, dannes **G** ($C_{13}H_{24}$). **G** har ingen stereosentere.

Tegn strukturene til forbindelse **A** - **G**. Svarene skal begrunnes.



Vedlegg

Spektroskopitabeller

Correlation of Bond Stretching and IR Absorption

Type of Bond	Group	Family of Compounds	Wavenumber Range (cm ⁻¹)
Single bonds	-C-H	Alkanes	2850-3300
	=C-H	Alkenes, aromatics	3000-3100
	≡C-H	Alkynes	3300-3320
	O-H	Alcohols	3200-3600
	N-H	Amines	3300-3500
Double bonds	C=C	Alkenes, aromatics	1600-1680
	C=O	Carbonyls	1680-1750
		Aldehydes, ketones	1710-1750
		Carboxylic acids	1700-1725
	Esters, amides	1680-1750	
C=N	Imines	1500-1650	
Triple bonds	C≡C	Alkynes	2100-2200
	C≡N	Nitriles	2200-2300

Chemical Shifts of Representative Hydrogens

Kind of Hydrogen	Chemical Shift (ppm)	Kind of Hydrogen	Chemical Shift (ppm)
C-CH ₃	0.8-1.0	-CH-N-	2.2-2.9
C-CH	1.0-1.6	O=C-CH	2.0-2.6
C=C-C-H	1.6-1.9	O=C-H	9.5-9.7
Ar-C-H	2.2-2.8	O=C-O-H	10-13
C=C-H	4.6-5.7	halogen-C-H	3.1-4.1
C≡C-H	2.5-2.7	O-H	0.5-6.0*
Ar-H	6.5-8.5	N-H	0.6-3.0*
-CH-O-	3.3-4.0		

*The shifts of hydroxyl and amino hydrogens are highly variable and cannot be predicted with accuracy. The best advice is to identify those peaks by elimination or to shake the sample with D₂O. In that instance, the deuterium will replace the hydrogen and the peak will disappear (deuterium does not show up on NMR spectra).

¹³C-NMR Chemical Shifts

Kind of Carbon	Chemical Shift (ppm)	Kind of Carbon	Chemical Shift (ppm)
R-CH ₃	0-40	C≡C	65-85
R-CH ₂ -R'	15-50	Benzenoid	110-170
R ₃ CH	25-60	R-CO-R	200-215
R-CH ₂ -O-	40-80	or R-CO-H	
R-CH ₂ -halogen	25-80	R-COO-R	160-185
C=C	100-150	or R-COO-H	