

UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

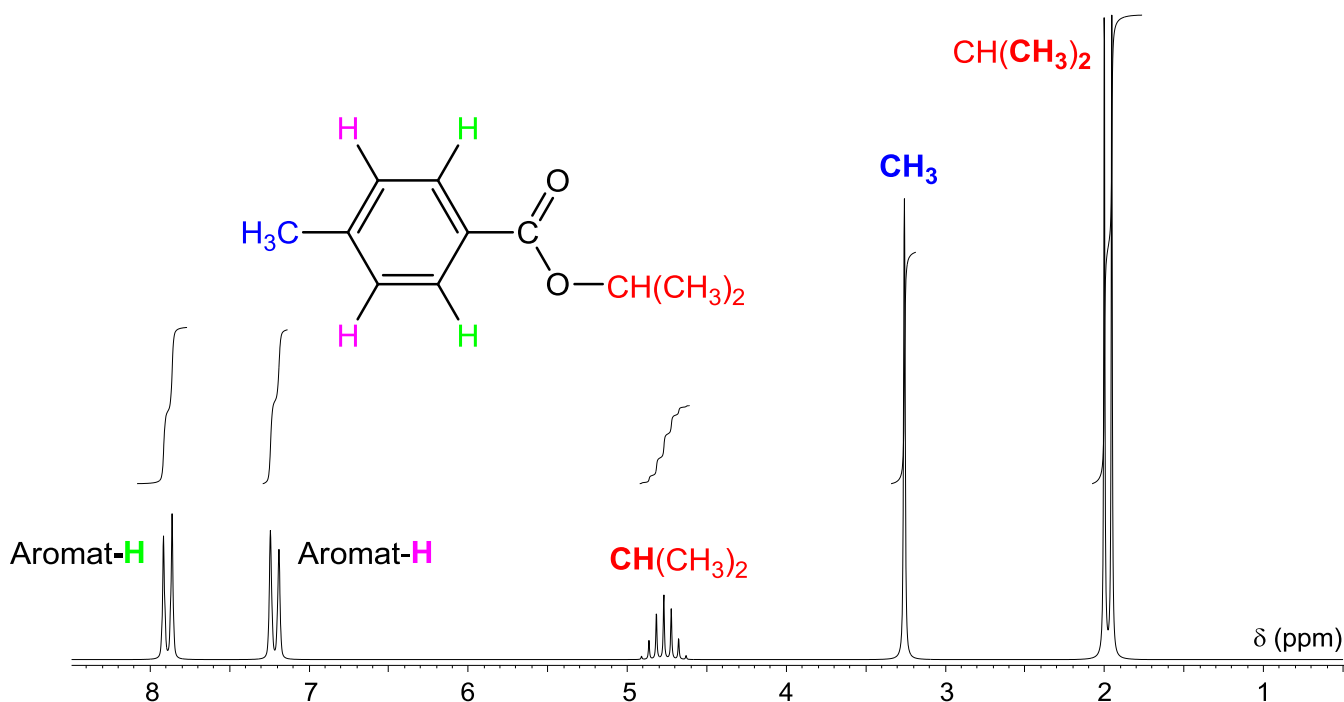
Eksamen i:	KJM 1110 – Organisk kjemi I
Eksamensdag:	9. juni 2010
Tid for eksamen:	9:00-12:00
Oppgavesettet er på	4 sider + 2 sider vedlegg
Vedlegg:	2 sider med spektroskopiske data (bakerst i oppgavesettet)
Tillatte hjelpemidler:	Molekylbyggesett og enkel kalkulator

*Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene.
Alle 9 oppgaver teller likt.*

Oppgave 1

En aromatisk forbindelse med bruttoformel $C_{11}H_{14}O_2$ har 1H NMR-spekteret som er vist nedenfor. Et IR-spektrum av forbindelsen viser en intens absorpsjon ved 1715 cm^{-1} .

Hva er strukturen til forbindelsen? Grunngi svaret ved å vise hvordan den foreslåtte strukturen er i overensstemmelse med alle spektroskopiske data.

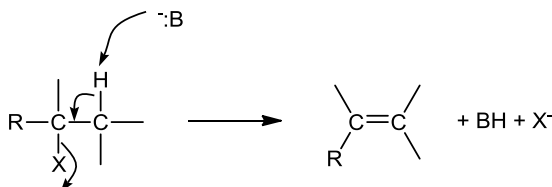


IR indikerer C=O (karbonyl). Tilordning av NMR-signaler er vist over. Alle signaler stemmer med n+1-regelen, og toppenes intensitet (integral) stemmer med antallet H av hvert slag. Den angitte strukturen passer best med oppgitte data; enkelte andre som stemmer nesten like bra finnes også og regnes som fullgode svar.

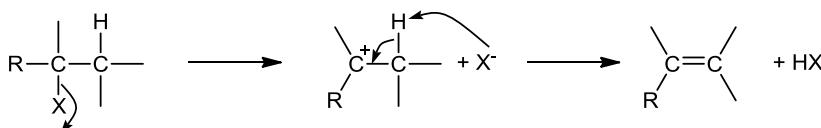
Oppgave 2

- a) Vis mekanismene for de to vanligste typene eliminasjon, E1 og E2. Bruk elektronparforskyvnings-piler.

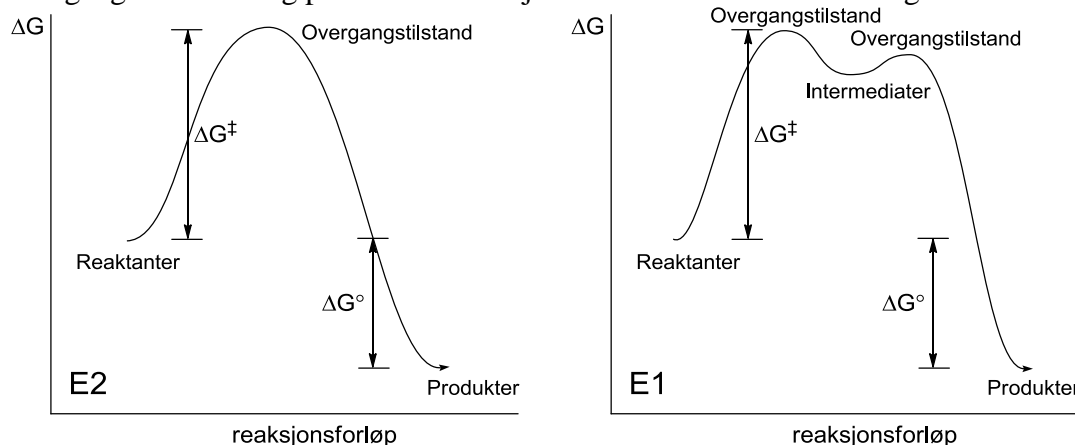
E2



E1



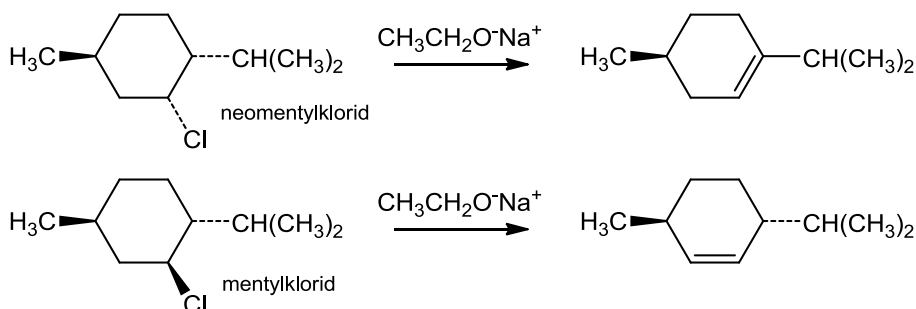
- b) Vis energidiagrammer for reaksjonene i a), der du plasserer reaktanter, intermediater, overgangstilstander og produkter. Reaksjonene kan antas å være eksergone.



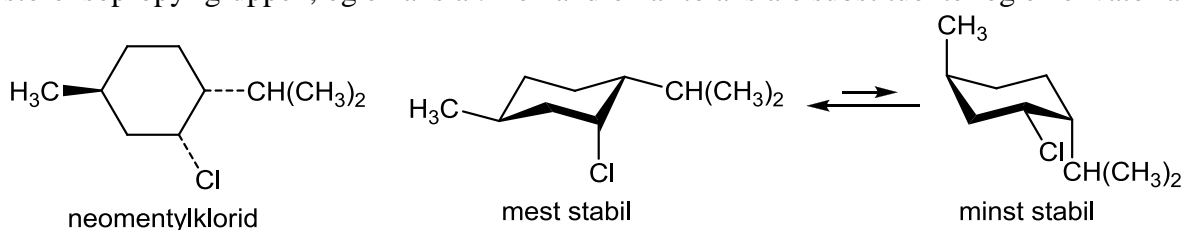
- c) Redegjør kort for faktorer som favoriserer hver av mekanismene.
 E1: tertiært substrat (el. andre stabile kationer), polare løsemidler, sure/nøytrale betingelser.
 E2: basiske betingelser, mulig for både primær-sekundær-tertiær.

Oppgave 3

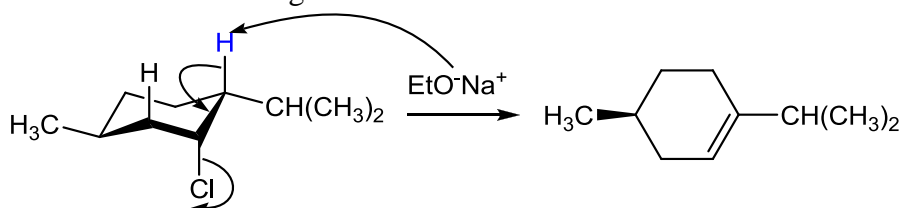
Både neomentylklorid og mentylklorid undergår E2-eliminasjon i nærvær av natriumetoksid ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) i etanol. Imidlertid reagerer neomentylklorid hele 200 ganger hurtigere enn mentylklorid, og de to utgangsstoffene gir forskjellige eliminasjonsprodukter.



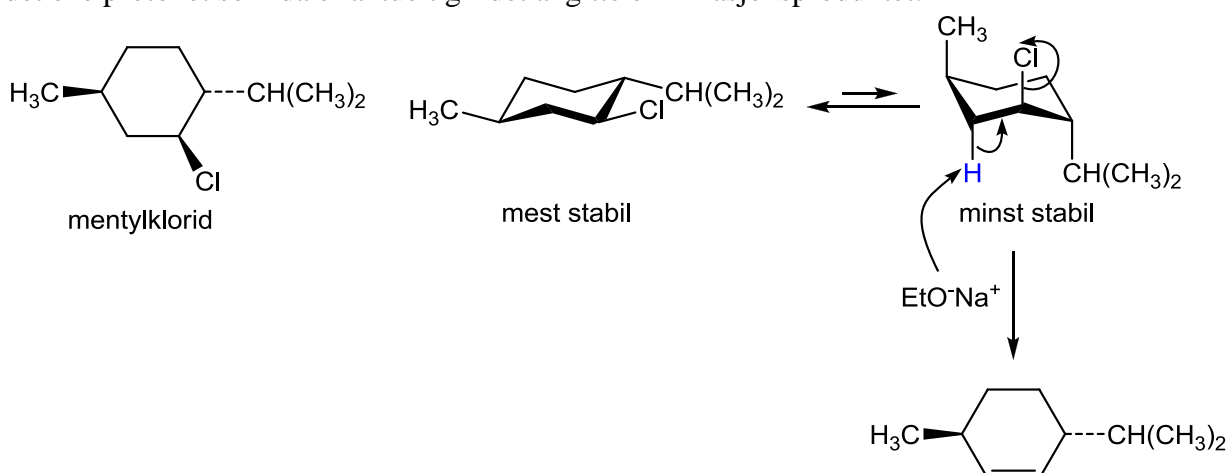
- a) Tegn de to stolkonformasjonene til neomentylklorid. Hvilken konformasjon vil være mest stabil? Grunngi svaret.
 Konformasjonen til venstre under er mest stabil. To substituenten ekvatorialt, inkludert den store isopropyl-gruppen, og en aksial. Den andre har to aksiale substituenten og en ekvatorial.



- b) Forklar hvorfor de to reaksjonene har så forskjellig forløp når det gjelder både reaksjonshastigheter og hvilket spesifikke produkt som dannes.
 Eliminering skjer fra anti-periplanar orientering av utgående gruppe (Cl) og proton fra et nabo-karbonatom. For neomentylklorid kan eliminering skje fra den mest stabile av de to konformasjonene. To protoner oppfyller kravet om anti-periplanar orientering; av disse foretrekkes eliminering av det som gir det høyst substituerte alkenet, dvs. det blå protonet, i henhold til Zaitsevs regel.

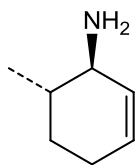


For mentylklorid har den mest stabile konformasjonen ingen protoner i anti-periplanar orientering. Eliminering må skje fra den minst stabile (minst tilgjengelige) konformasjonen; det ene protonet som da er aktuelt gir det angitte elimineringproduktet.



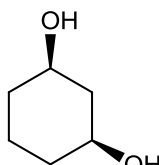
Oppgave 4

Gi entydige IUPAC-navn på forbindelsene A-E.



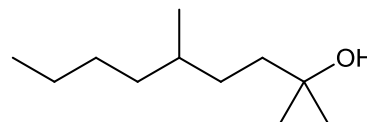
A

(3R,4S)-3-amino-4-metylsykloheksen



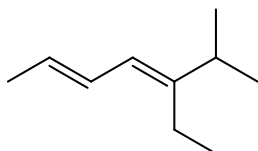
B

cis-sykloheksan-1,3-diol



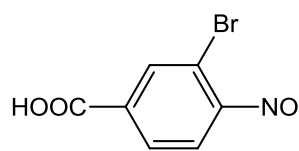
C

2,5-dimetylnonan-2-ol



D

(2E,4E)-5-etyl-6-metylhepta-2,4-dien



E

3-brom-4-nitrobenzoesyre

Oppgave 5

- a) Hvilken av følgende fire forbindelser gir et ^1H NMR spektrum som kun viser en singlett? Begrunn svaret.

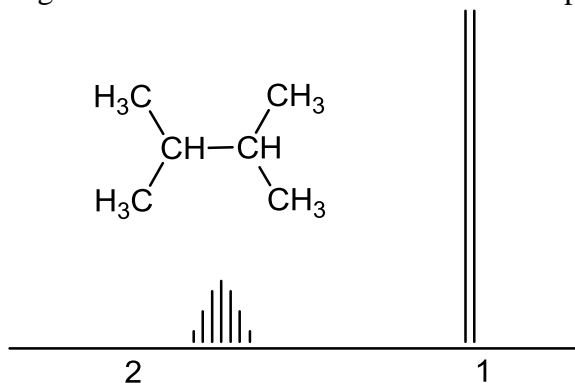
1,1-dibrompropan, 1,2-dibrompropan, 1,3-dibrompropan, 2,2-dibrompropan.

Svar: 2,2-dibrompropan $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$. De to CH_3 -gruppene er identiske. Ingen nabo-H som kobler.

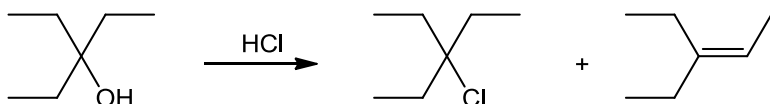
- b) Hvilken av følgende fire forbindelser gir et ^1H NMR spektrum som kun viser to singletter? Begrunn svaret.

 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$.Svar: $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ viser en singlett for de to CH_3 -gruppene på enden, en singlet for de to CH_3 -gruppene i midten. Ingen av dem har nabo-H som kobler.

- c) Tegn en skisse av det forventede ^1H NMR spekteret til 2,3-dimetylbutan.



- d) Behandling av 3-etylpentan-3-ol med HCl fører til konkurrerende eliminasjon og substitusjon, med dannelse av 3-etyl-3-klorpentan og 3-etylpent-2-en.



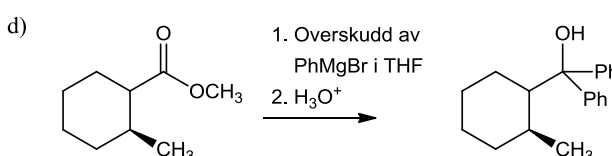
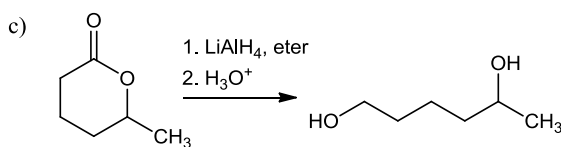
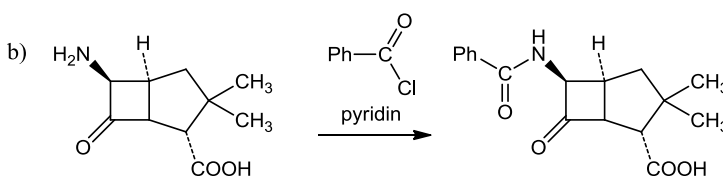
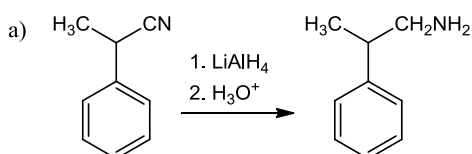
Etter opparbeidelse av reaksjonen og separasjon av de to produktene, hvordan kan du avgjøre hvilket som er hvilket ved hjelp av ^1H NMR spektroskopi?

Det første produktet vil vise ett sett med triplett+kvartett for tre like etylgrupper.

Det andre vil vise et mer komplisert spektrum, bl.a. med et distinkt vinyl (sp^2) proton omkring δ 5 som ikke finnes i det første.

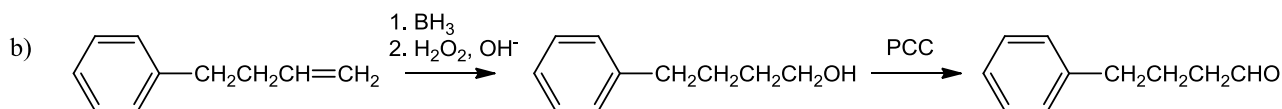
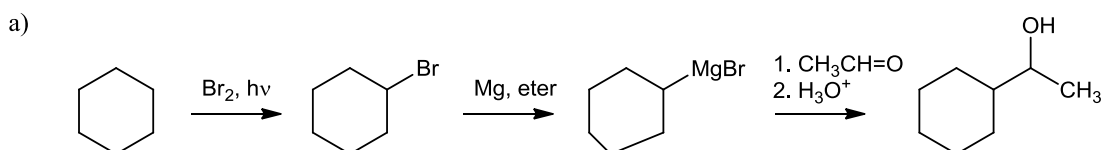
Oppgave 6

Angi hva som blir hovedproduktet i hver av reaksjonene a)-d) nedenfor.



Oppgave 7

Vi ønsker å gjennomføre disse to flertrinns syntesene. Angi reagenser og strukturer for mellomprodukter i hvert tilfelle. Reaksjonsmekanismer trengs ikke.

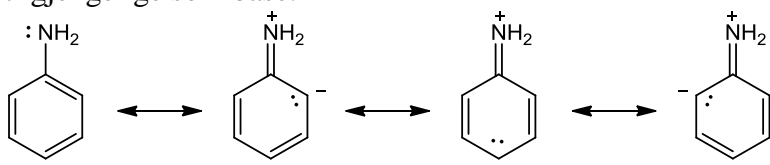


Oppgave 8

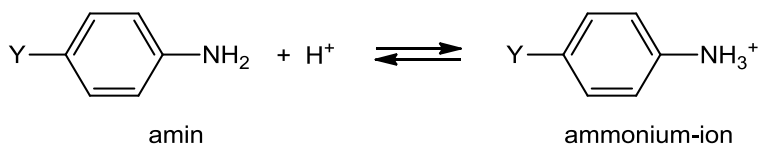
Aminer er vanlig forekommende i mange naturstoffer, og opptrer som baser av varierende styrke.

a) Forklar kort hvorfor alkyl-aminer (eks. etylamin) normalt er betraktelig sterkere baser enn aryl-aminer (eks. fenylamin eller anilin).

Elektronparet i aryl-aminer er "opptatt" i resonans inn mot ringen og derfor mindre tilgjengelig som base.



- b) Basestyrken til aminer diskuteres ofte med utgangspunkt i syrestyrken til de korresponderende syrene (ammonium-ionene). En relevant syre/base-reaksjon er vist under. pK_a -verdiene til tre ammonium-ioner, med substituentene $Y = H, CN$ og NH_2 , har blitt bestemt ved titreranalyse. De tre pK_a -verdiene, i tilfeldig rekkefølge, er 1,74, 4,63 og 6,15.



Hvilken pK_a -verdi hører sammen med hvilken substituent Y ?

CN og 1,74; H og 4,63; NH_2 og 6,15.

Hvilket amin er den sterkeste basen, og hvilket er den svakeste?

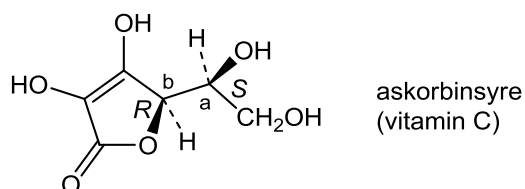
Sterkest: med NH_2 ; svakest: med CN .

Begrunn svarene.

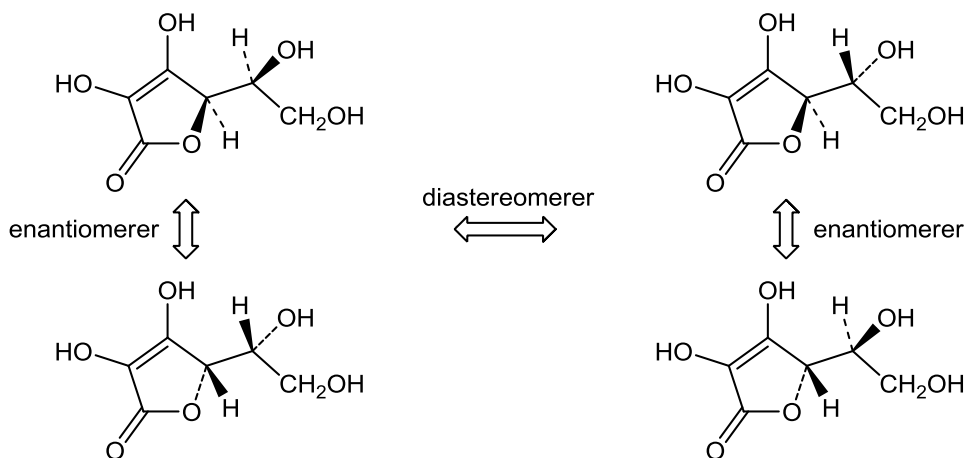
$Y = NH_2$ er elektrondonerende, øker elektrontettheten på ring og amin, og øker dermed basestyrken (øker pK_a for korresponderende syre eller ammonium-ion).

$Y = CN$ er elektrontiltrekkende, reduserer elektrontettheten på ring og amin, og reduserer dermed basestyrken (reduserer pK_a for korresponderende syre eller ammonium-ion).

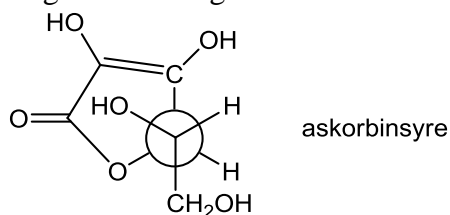
Oppgave 9



- a) Angi absolutt konfigurasjon (R eller S) ved de kirale sentrene a og b i askorbinsyre. Se over.
- b) Tegn alle stereoisomerene til askorbinsyre, og angi hvilke som er enantiomerer og diastereomerer til hverandre.



- c) Tegn en Newman-projeksjon av askorbinsyre i den konformasjonen som er tegnet over, sett langs a-b bindingen.



- d) Askorbinsyre har en pK_a for første syredissosiasjon på 4,2 og er følgelig langt surere enn vanlige alkoholer. Vis hvilket proton i askorbinsyre som forventes å være surest, og forklar hvorfor forbindelsen er såpass sur sammenlignet med alkoholer. Ett av de aktuelle (OH) protonene gir et anion som er godt resonansstabilisert, inn mot karbonylgruppa. Anionets stabilisering medfører økt syrestyrke. Siden bare den ene OH-gruppa har et slikt stabilisert anion, vil dette OH-protonet selvsagt være det som er ekstra surt.

