

# UNIVERSITETET I OSLO

## Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

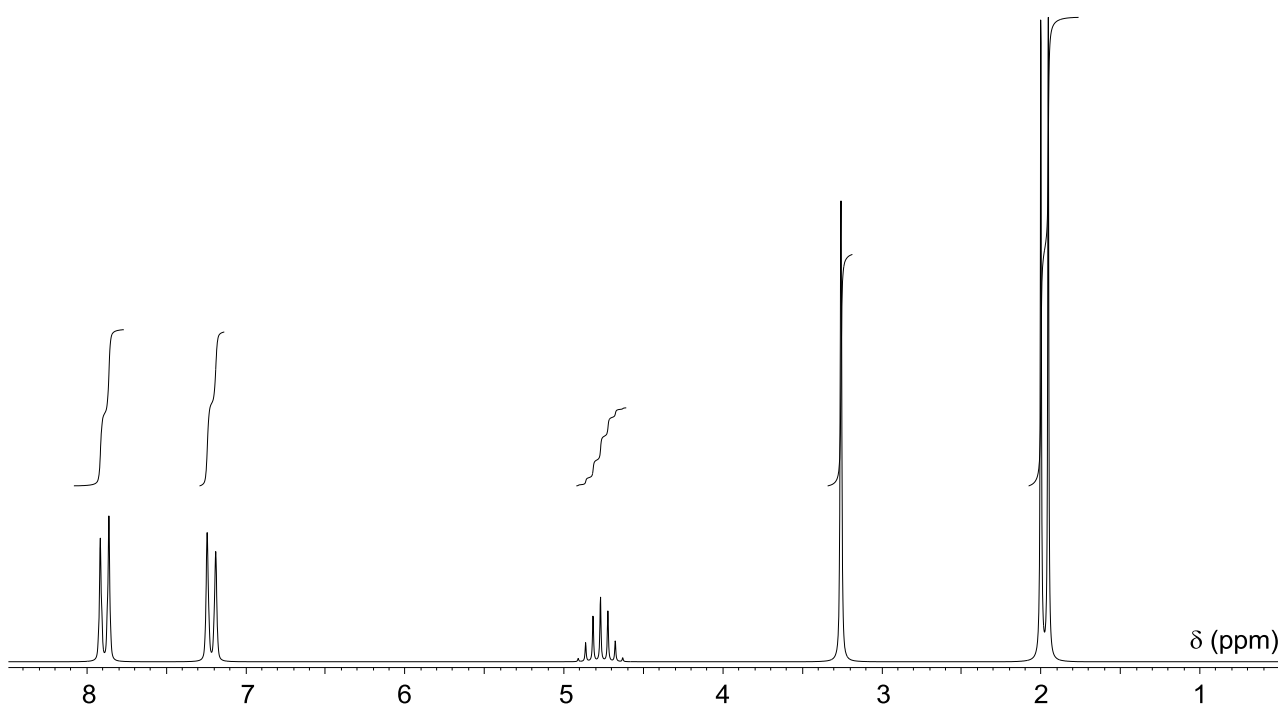
<b>Eksamen i:</b>	<b>KJM 1110 – Organisk kjemi I</b>
<b>Eksamensdag:</b>	<b>9. juni 2010</b>
<b>Tid for eksamen:</b>	<b>9:00-12:00</b>
<b>Oppgavesettet er på</b>	<b>4 sider + 2 sider vedlegg</b>
<b>Vedlegg:</b>	<b>2 sider med spektroskopiske data (bakerst i oppgavesettet)</b>
<b>Tillatte hjelpemidler: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

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

### Oppgave 1

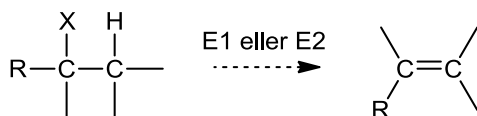
En aromatisk forbindelse med bruttoformel  $C_{11}H_{14}O_2$  har  $^1H$  NMR-spekteret som er vist nedenfor. Et IR-spektrum av forbindelsen viser en intens absorpsjon ved  $1715\text{ cm}^{-1}$ .

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



### Oppgave 2

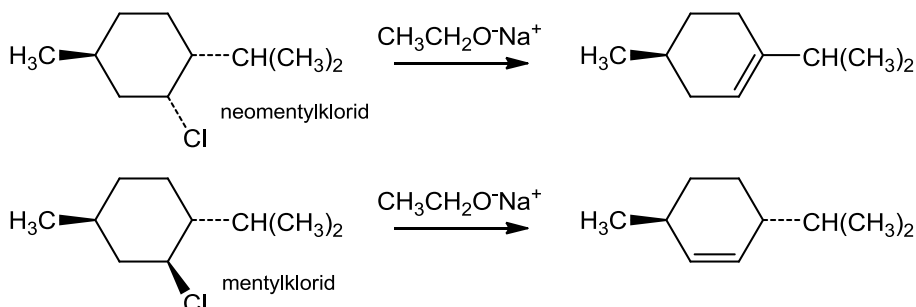
- a) Vis mekanismene for de to vanligste typene eliminasjon, E1 og E2. Bruk elektronparforskyvnings-piler.



- 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.

### Oppgave 3

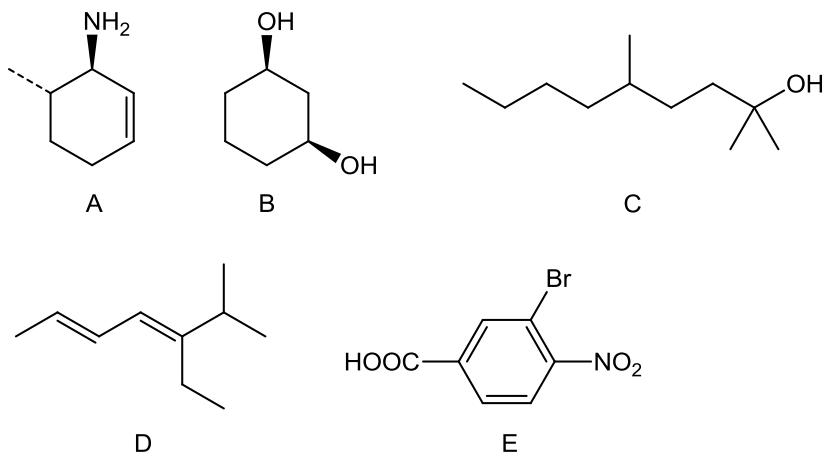
Både neomentylklorid og mentylklorid undergår E2-eliminasjon i nærvær av natriumetoksid ( $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ ) i etanol. Imidlertid reagerer neomentylklorid hele 200 ganger hurtigere enn mentylklorid, og de to utgangsstoffene gir forskjellige eliminasjonsprodukter.



- a) Tegn de to stolkonformasjonene til neomentylklorid. Hvilken konformasjon vil være mest stabil? Grunngi svaret.
- b) Forklar hvorfor de to reaksjonene har så forskjellig forløp når det gjelder både reaksjonshastigheter og hvilket spesifikke produkt som dannes.

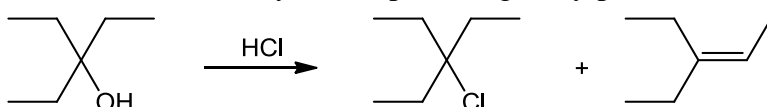
### Oppgave 4

Gi entydige IUPAC-navn på forbindelsene A-E.



### Oppgave 5

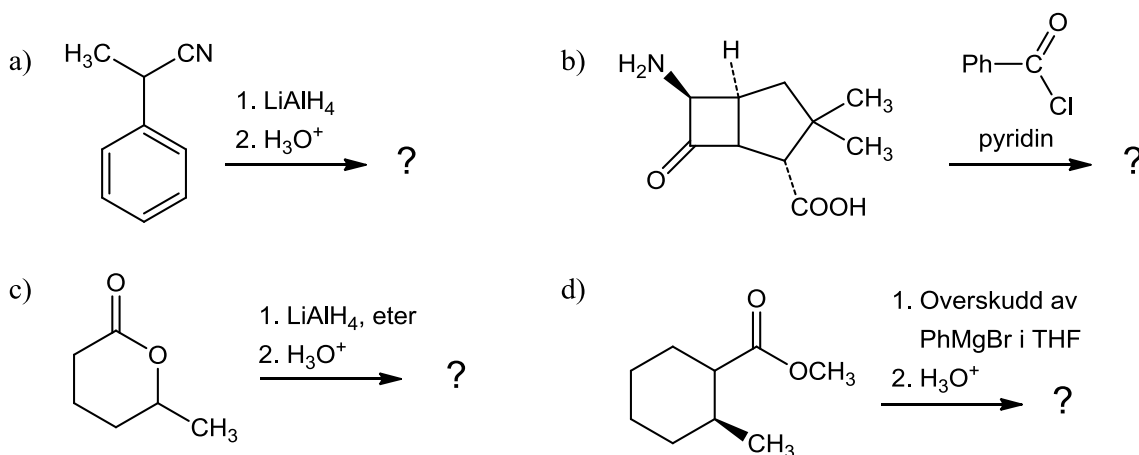
- a) Hvilken av følgende fire forbindelser gir et  $^1\text{H}$  NMR spektrum som kun viser en singlett?  
Begrunn svaret.  
1,1-dibrompropan, 1,2-dibrompropan, 1,3-dibrompropan, 2,2-dibrompropan.
- b) Hvilken av følgende fire forbindelser gir et  $^1\text{H}$  NMR spektrum som kun viser to singletter?  
Begrunn svaret.  
 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ .
- c) Tegn en skisse av det forventede  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  NMR spektroskopi?

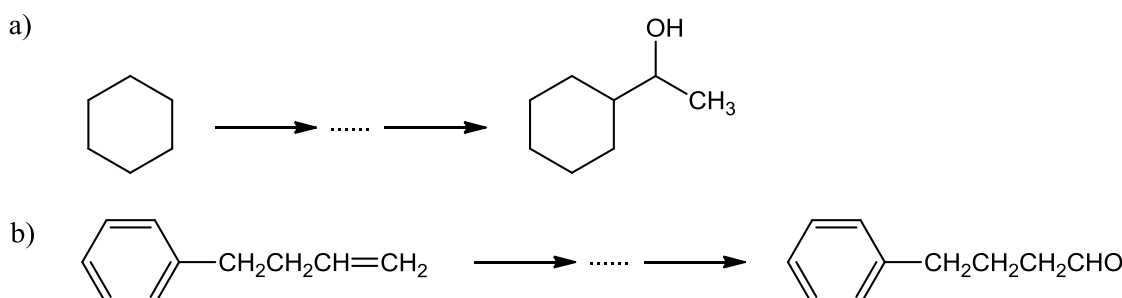
### Oppgave 6

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



### Oppgave 7

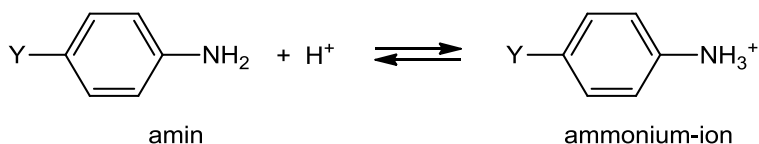
Vi ønsker å gjennomføre disse to flertrinns syntesene. Angi reagenser og strukturer for mellomprodukter i hvert tilfelle. Reaksjonsmekanismer trengs ikke.



### Oppgave 8

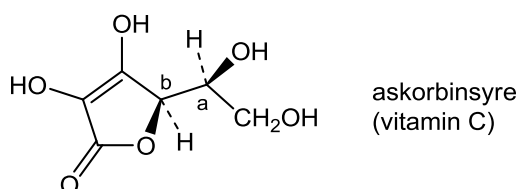
Aminer er vanlig forekommende i mange naturstoffer, og opptrer som baser av varierende styrke.

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



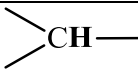
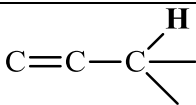
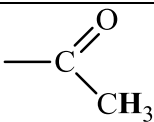
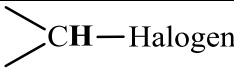
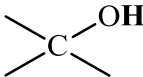
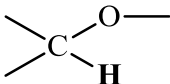
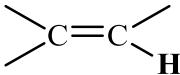
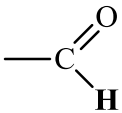
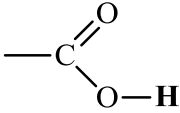
Hvilken  $pK_a$ -verdi hører sammen med hvilken substituent Y?  
 Hvilket amin er den sterkeste basen, og hvilket er den svakeste?  
 Begrunn svarene.

### Oppgave 9



- Angi absolutt konfigurasjon (*R* eller *S*) ved de kirale sentrene a og b i askorbinsyre.
- Tegn alle stereoisomerene til askorbinsyre, og angi hvilke som er enantiomerer og diastereomerer til hverandre.
- Tegn en Newman-projeksjon av askorbinsyre i den konformasjonen som er tegnet over, sett langs a-b bindingen.
- 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.

<sup>1</sup>H NMR kjemiske skift av protoner i forskjellige omgivelser. Dersom protonet er omgitt av flere funksjonelle grupper, vil effektene være omtrent additive (forsterkende).

Type proton		Kjemisk skift (δ)
Referanse	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,0
Alkyl (primær)	—CH <sub>3</sub>	0,7-1,3
Alkyl (sekundær)	—CH <sub>2</sub> —	1,2-1,6
Alkyl (tertiær)		1,4-1,8
Allylisk		1,6-2,2
Metylketon		2,0-2,4
Aromatisk metyl	Aryl—CH <sub>3</sub>	2,4-2,7
Alkynyl	—C≡C—H	2,5-3,0
Alkylhalid		2,5-4,0
Alkohol		2,5-5,0
Alkohol, eter		3,3-4,5
Vinylisk		4,5-6,5
Aromatisk	Aryl—H	6,5-8,0
Aldehyd		9,7-10,0
Karboksytsyre		11,0-12,0

*Spektroskopiske data – omtrentlige IR absorpsjoner.*

<i>Funksjonell gruppe / bindingstype</i>	<i>Absorpsjon <math>\text{cm}^{-1}</math></i>
$\text{sp}^3 \text{C-H}$	2850-2960
$\text{sp}^2 \text{C-H}$	3020-3100
$\text{sp C-H}$	3300
$\text{C=C}$	1640-1680
aromatisk ring	1450-1600
$\text{C}\equiv\text{C}$	2100-2260
alkohol O-H	3400-3650 (bred)
karboksylsyre O-H	2500-3100 (meget bred)
amin N-H	3300-3500
nitril $\text{C}\equiv\text{N}$	2210-2260
karbonyl $\text{C=O}$	1670-1780 (sterk)