

UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i:	KJM 1110 – Organisk kjemi I
Eksamensdag:	11. juni 2014
Tid for eksamen:	9:00-13:00
Oppgavesettet er på	4 sider + 2 sider vedlegg
Vedlegg:	2 sider med spektroskopiske data og periodesystemet (bakerst i oppgavesettet)
Tillatte hjelpemidler:	Molekylbyggesett og enkel kalkulator

*Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene.
Alle 8 oppgaver teller likt.*

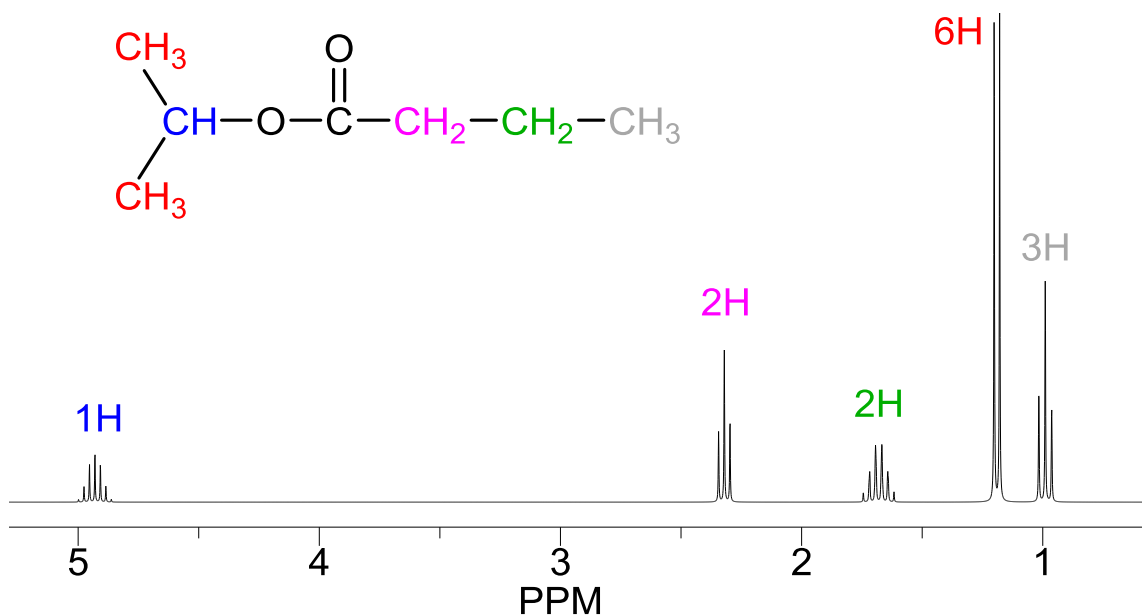
Oppgave 1

En organisk forbindelse inneholder kun grunnstoffene C, H og O. Massespekteret til forbindelsen viser et tydelig signal for molekylionet ved $m/z = 130$. Forbindelsen har ^1H NMR-spekteret som er vist nedenfor.

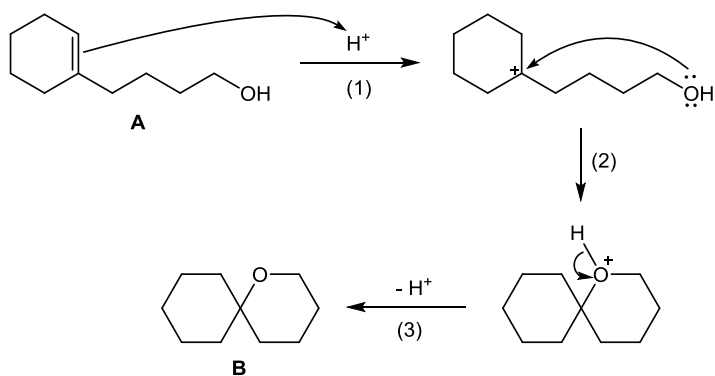
- a) Hva er forbindelsens molekylformel?

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Molekylmasse = $12 \times 7 + 14 \times 1 + 16 \times 2 = 130$. NMR-spekteret viser 14 H. Eneste rimelige kombinasjon av C og O som da kan gi molekylmasse på 130, er 7 C og 2 O.

- b) Foreslå en mulig struktur til forbindelsen. Forklar hvordan den foreslåtte strukturen er i overensstemmelse med alle spektroskopiske data. Se figuren.

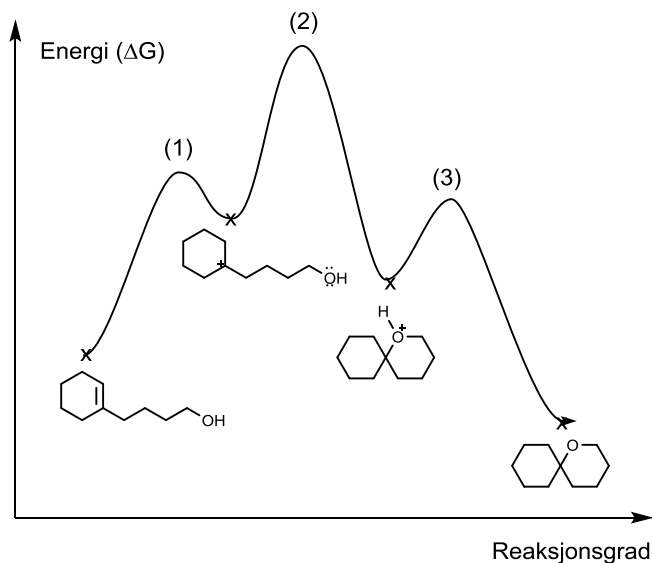


Oppgave 2



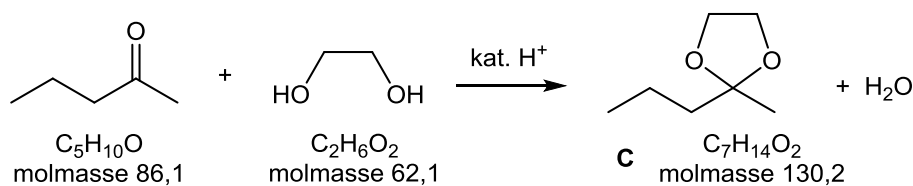
- a) Alkoholen **A** kan omdannes til den sykliske eteren **B** i en syrekatalysert reaksjon. Vis reaksjonsmekanismen ved hjelp av elektronparforskyvningspiler. Kommenter hvert trinn kort.

Se mekanisme over. (1) protonering av dobbeltbindingen – Markovnikov vis, dvs. dannelse av det tertiære (mest stabile) av de to mulige karbokationer. (2) OH-gruppen opptrer som nukleofil og angriper karbokationet, ringen slutes. (3) deprotonering gir produktet. (1) og (3) viser at syren opptrer som katalysator.



- b) Tegn et reaksjonskoordinatdiagram (energidiagram) for reaksjonen. Angi posisjonen til reaktanter, intermediater og produkter. Anta at reaksjonen er eksergonisk.

Se diagrammet over. Hvert reaksjonstrinn (1)-(3) må ha sin egen overgangstilstand. Den fullstendige reaksjonen er eksergonisk, dvs. det er en reduksjon i fri energi.



Acetaler er en viktig stoffklasse i organisk kjemi. En student laget acetalet **C** ved å reagere 2-pentanone med etan-1,2-diol i nærvær av noen dråper svovelsyre som katalysator. Hun startet med 7,5 g av 2-pentanone og 40,0 cm³ etan-1,2-diol. Etter opparbeiding isolerte hun 10,3 g av acetalet **C** i ren form.

- c) Skriv reaksjonsligning, med strukturformler, for reaksjonen som gir **C**. Reaksjonsmekanismen trengs ikke. Se over.

d) Hva ble utbyttet av **C** i reaksjonen, i % av teoretisk?

Mol 2-pentanon: $(7,5 \text{ g}) / (86,1 \text{ g/mol}) = 0,0871 \text{ mol}$.

Mol etan-1,2-diol: $(40,0 \text{ cm}^3 \times 1,11 \text{ g/cm}^3) / (62,1 \text{ g/mol}) = 0,715 \text{ mol}$.

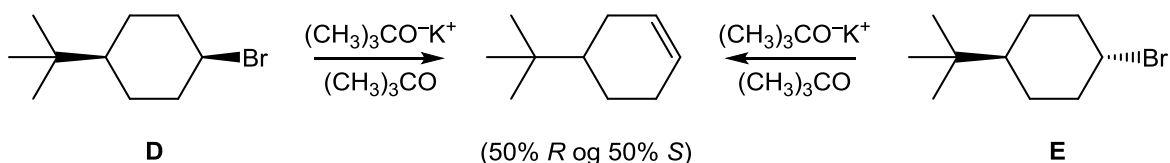
Mol **C** isolert: $(10,3 \text{ g}) / (130,2 \text{ g/mol}) = 0,0791 \text{ mol}$.

2-pentanon er begrensende reaktant, og maksimalt utbytte vil være 0,0871 mol.

Utbytte (% av teoretisk) = $100\% \times 0,0791/0,0871 = \underline{90,8\%}$.

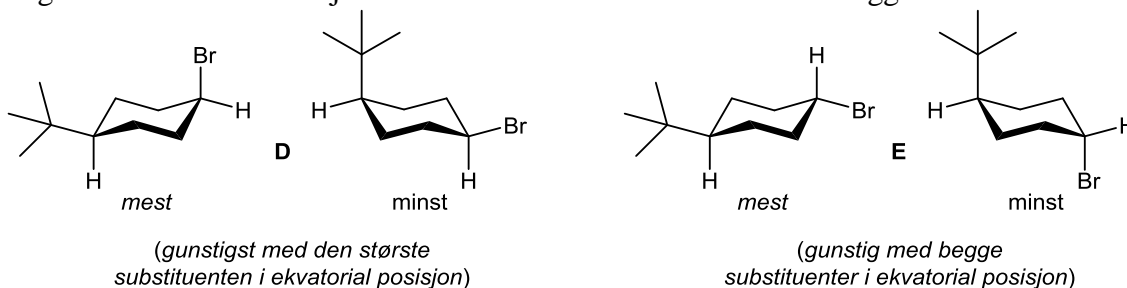
Atommasser er gitt i periodesystemet i vedlegget. Tettheten av etan-1,2-diol er $1,11 \text{ g/cm}^3$.

Oppgave 3

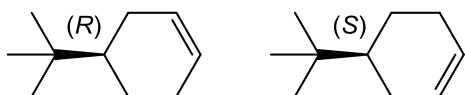


Sykloheksylbromidene **D** og **E** undergår eliminasjonsreaksjoner i nærvær av $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-\text{K}^+$ som vist over.

- a) Tegn de to stolkonformasjonene til **D**. Hvilken av dem vil det foreligge mest av?
 b) Tegn de to stolkonformasjonene til **E**. Hvilken av dem vil det foreligge mest av?



- c) Hvilken av forbindelsene **D** og **E** er mest stabil?
E er mest stabil: Den kan foreligge i den mest stabile konformasjon av dem alle, med begge store grupper i ekvatorial posisjon.
- d) Hvilken av stolkonformasjonene til **D** vil være mest reaktiv i sin eliminasjonsreaksjon?
 Den til venstre (den mest stabile): Bare denne kan ha atomene som elimineres, Br og H på nabo-C, i antiperiplanart forhold til hverandre.
- e) Hvilken av stolkonformasjonene til **E** vil være mest reaktiv i sin eliminasjonsreaksjon?
 Den til høyre (den minst stabile): Bare denne kan ha atomene som elimineres, Br og H på nabo-C, i antiperiplanart forhold til hverandre.
- f) Hvilken av forbindelsene **D** og **E** vil være mest reaktiv i eliminasjonsreaksjonen?
 Den største av gruppene, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, har en meget sterk preferanse for å innta ekvatorial posisjon og vil i praksis ikke innta ekvatorial stilling. Det betyr at den reaktive konformasjonen med aksial Br og antiperiplanar H vil være tilgjengelig bare for D, som dermed blir den mest reaktive av de to.
- g) Hvorfor dannes produktet som en racemisk blanding? Tegn 3D-strukturen til *R*- og *S*-formene.
 De to enantiomerene dannes ved eliminasjon av H fra henholdsvis øverste og nederste nabo-C til der Br sitter, med like stor sannsynlighet. Dette gir et racemat.

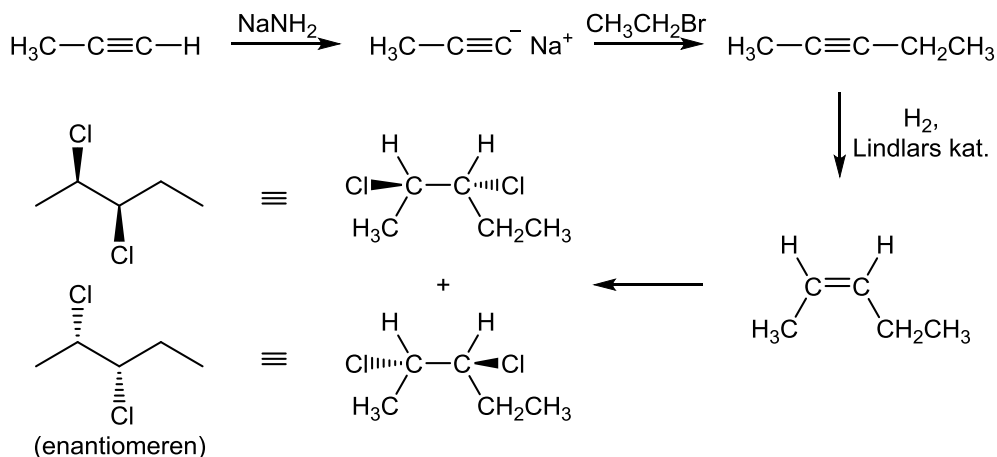


Alle delspørsmål a)–g) skal begrunnes.

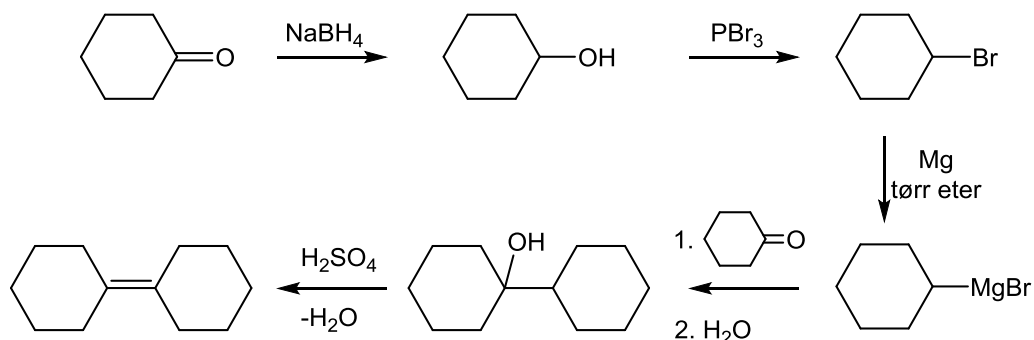
Oppgave 4

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

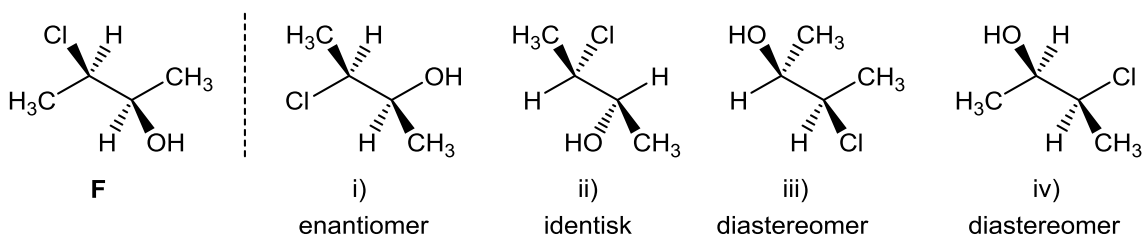
a)



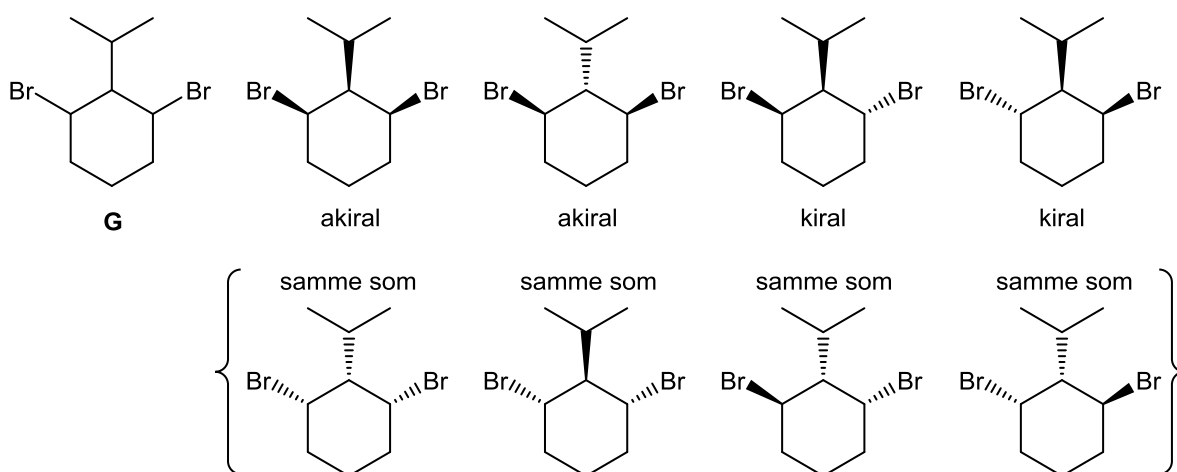
b)



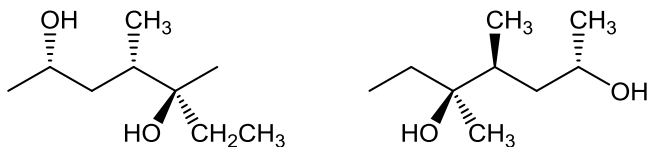
Oppgave 5



- a) For hver av strukturene i)–iv) skal du angi om den er identisk med **F**, enantiomer til **F**, eller diastereomer til **F**. Se over.
- b) Tegn alle stereoisomerer for **G**. Angi for hver av dem hvorvidt den er kiral eller akiral. Det er 4 stereoisomerer, de øverste som er vist i figuren under.



- c) Vil en 50:50 blanding av disse to forbindelsene dreie rotasjonsplanet til planpolarisert lys? Begrunn svaret.

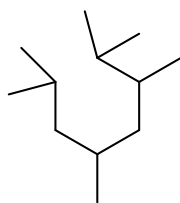


De to strukturene er faktisk to representasjoner av det samme molekylet (dvs. de er identiske). Siden forbindelsen også er kiral, vil blandingen nødvendigvis dreie rotasjonsplanet.

Oppgave 6

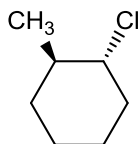
Gi entydige IUPAC-navn på forbindelsene **H-L**.

Angivelse av stereokjemi (E, Z, R, S) kreves i et fullgodt forslag for **I, J** og **K**.



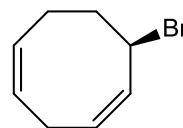
H

2,3,5,7-tetrametyloktan



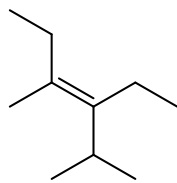
I

(1R,2R)-1-klor-2-metylsykloheksan



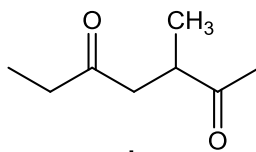
J

(R)-6-brom-1,4-syklooktadien



K

(E)-3-etyl-2,4-dimetyl-3-heksen

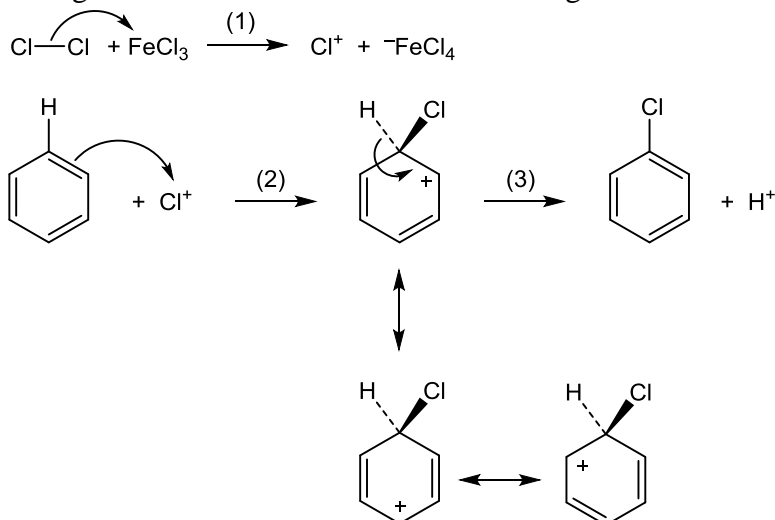


L

3-metylheptan-2,5-dion

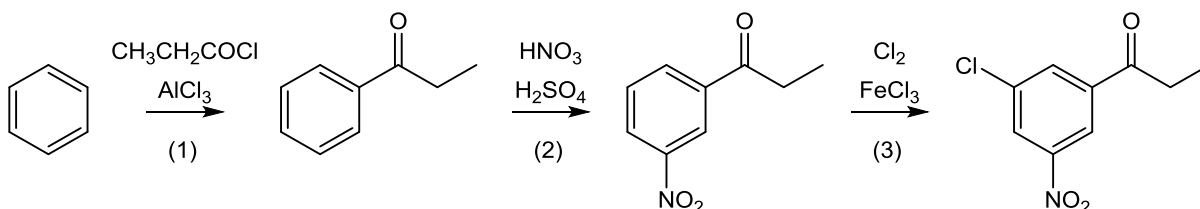
Oppgave 7

- a) Vis og kommenter mekanismen for klorering av benzen med Cl_2 i nærvær av FeCl_3 .



- (1) Generering av elektrofilen fra Cl_2 , ved hjelp av FeCl_3 som er en Lewis-syre katalysator.
 (2) Elektrofilt angrep på benzenringen danner et resonansstabilisert karbokation der aromatisiteten er gått tapt.
 (3) Deprotonering gjendanner aromatisiteten og danner produktet. (Frigjort H^+ reagerer med FeCl_4^- og gir HCl og FeCl_3 , som kan gjøre jobben igjen (som katalysator).

- b) Hvilken rekkefølge av klorering, acylering og nitrering egner seg best til å gjennomføre denne syntesen? Forklar, og vis mellomprodukter for den valgte ruten.



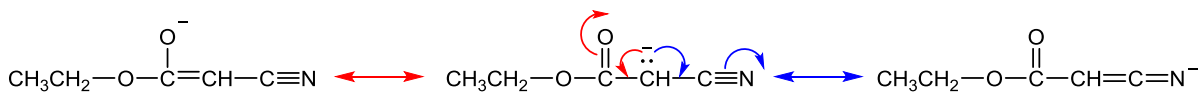
Substituenteffekter: Cl er deaktivierende og orto/para-dirigerende. NO_2 og acylgruppen er begge deaktivierende og metadirigerende. Videre er det ikke mulig å gjøre en Friedel-Crafts acylering på et deaktivert system, f.eks. hvis en NO_2 -gruppe er bundet til ringen. Med dette som bakgrunn, må kombinasjon som er vist over (av de 6 mulige) benyttes:

- (1) Friedel-Crafts acylering. (2) Acylgruppen dirigerer nitringen til meta-posisjon. (3) Acyl- og nitrogruppen samarbeider om å dirigere Cl til posisjonen som er meta til dem begge.

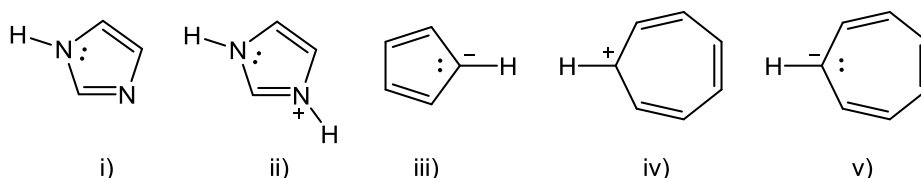
Oppgave 8

- a) Tegn minst 2 resonansstrukturer til av anionet som er vist under. Vis overgangen mellom dem ved bruk av elektronparforskyvningspiler.

De to fremkommer ved henholdsvis rød og blå pilføring under.



- b) For hver av forbindelsene i)–v) under skal du angi om den er aromatisk, antiaromatisk, eller ingen av delene (det vil si, tre svaralternativer for hver struktur). Begrunn svarene.



i) er syklisk konjugert og har 6 π -elektroner (2 fra hver dobbeltbd og 2 fra ledig par på venstre N) og er dermed aromatisk. ($6\pi = 4n+2$, $n = 1$)

ii) er syklisk konjugert og har 6 π -elektroner (2 fra hver dobbeltbd og 2 fra ledig par på venstre N) og er dermed aromatisk. ($6\pi = 4n+2$, $n = 1$)

iii) er syklisk konjugert og har 6 π -elektroner (2 fra hver dobbeltbd og 2 fra ledig par på høyre C) og er dermed aromatisk. ($6\pi = 4n+2$, $n = 1$)

iv) er syklisk konjugert og har 6 π -elektroner (2 fra hver dobbeltbd) og er dermed aromatisk. ($6\pi = 4n+2$, $n = 1$)

v) er syklisk konjugert og har 8 π -elektroner (2 fra hver dobbeltbd og 2 fra ledig par på venstre C) og er dermed antiaromatisk. ($8\pi = 4n$, $n = 2$)

- c) En av studentene til prof. Cisgaard syntetiserte forbindelse **M**. Ved en ren tilfeldighet fremstilte en av studentene i den konkurrerende gruppen til prof. Transgaard forbindelse **N** akkurat samtidig. De to forbindelsene ble grundig karakterisert, og det viste seg at de var like i absolutt *alle* henseender: like smeltepunkt, kokepunkt, tetthet, dipolmoment, løselighet, ^1H og ^{13}H NMR spektre, o.s.v. Gi en forklaring på dette. (Hint: tenk på egenskapene til mulige resonansstrukturer!)

Strukturen **M** kan beskrives med mange resonansstrukturer. De gunstigste fås hvis elektronparet i den sentrale C=C bindingen forflyttes inn på 5-ringen. Da fås strukturen **M** til venstre i rammen. Denne har et aromatisk system i 5-ringen (jfr. iii i deloppgave b) og et aromatisk system i 7-ringen (jfr. iv i deloppgave b). I **M** er de to ringene knyttet sammen med en C-C enkeltbinding. Rotasjon rundt denne skjer lett og danner strukturen **N**, som er en resonansstruktur av **N**. Med andre ord – **M** og **N** opptrer som en og samme forbindelse!

