

# LØSNINGSFORSLAG

## UNIVERSITETET I OSLO

### Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

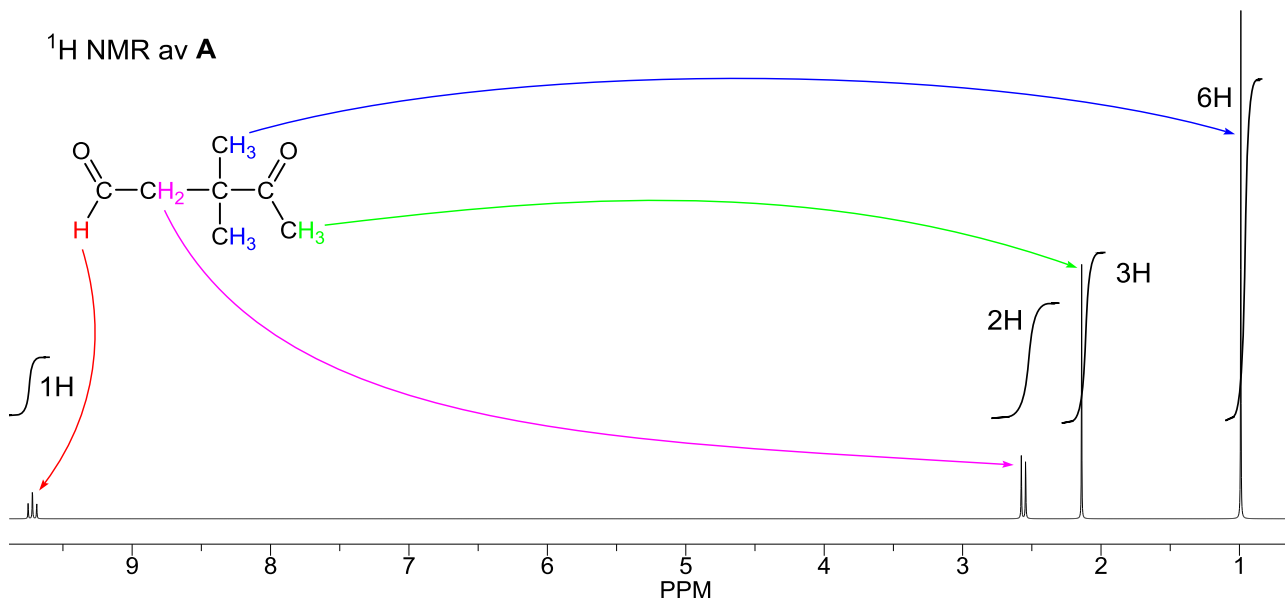
<b>Eksamen i:</b>	<b>KJM 1110 – Organisk kjemi I</b>
<b>Eksamensdag:</b>	<b>10. desember 2015</b>
<b>Tid for eksamen:</b>	<b>14:30-18:30</b>
<b>Oppgavesettet er på</b>	<b>4 sider + 2 sider vedlegg</b>
<b>Vedlegg:</b>	<b>2 sider med spektroskopiske data og periodesystemet (bakerst i oppgavesettet)</b>
<b>Tillatte hjelpemidler:</b>	<b>Molekylbyggesett og enkel kalkulator</b>

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

#### Oppgave 1

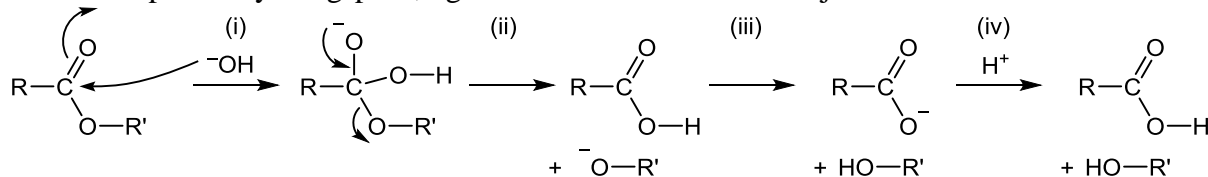
En dikarbonylforbindelse **A** inneholder kun grunnstoffene C, H og O. Massespektret til **A** viser et tydelig signal for molekylionet ved  $m/z = 128$ . Forbindelsen har  $^1\text{H}$  NMR-spekteret som er vist nedenfor.

- Hva står  $m$  og  $z$  for? Hva er molekylformelen til forbindelse **A**?  
Massespektrometri:  $m$  er molekylmassen og  $z$  er ladningen; det vil observeres signal ved  $m/z$ -verdien.  
Molekylformel  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$
- Foreslå en mulig struktur til forbindelse **A**. Forklar hvordan den foreslåtte strukturen er i overensstemmelse med alle spektroskopiske data.



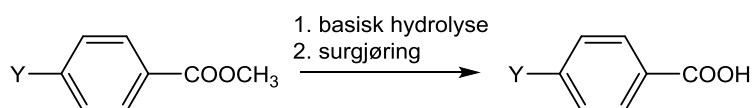
## Oppgave 2

- a) Vis reaksjonsmekanismen for hydrolyse av en ester i basisk miljø. Vis hva som skjer ved hjelp av elektronparforskyvningspiler, og forklar med ord hva som skjer i hvert trinn.



(i) basen foretar et nukleofilt angrep på karbonyl-C, og det dannes et tetrahedrisk intermediat med ladning på O. (ii) alkoksid-ionet  $R'O^-$  går ut med et elektronpar. (iii) irreversibel protonoverføring fra karboksylsyre til den sterke basen alkoksid. (iv) her tilsettes syre i et separat trinn for å overføre karboksylat-ionet til syreformen, slik at karboksylsyra kan isoleres.

- b) Følgende reaktivitetsrekkefølge har blitt observert for basisk hydrolyse av *p*-substituerte metylbenzoater: (hurtigst)  $Y = NO_2 > Br > H > CH_3 > OCH_3$  (langsomst)



Gi en forklaring på denne trenden.

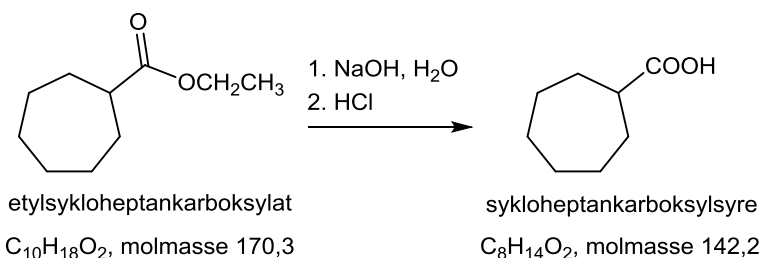
Substituentene er rangert med mest elektrontiltrekkende grupper til venstre, mest elektrondonerende til høyre. Dette betyr at esteren med  $Y = NO_2$  vil ha den mest elektronfattige karbonylgruppen, dvs den mest reaktive overfor nukleofiler. Siden første steg i reaksjonen (se deloppgave a)) er nukleofilt angrep av  $OH^-$  på esteren, forventer vi at dette skjer lettest for mest elektronfattige (mest elektrofile) karbonylgruppe – og dermed den observerte trenden.

- c) En KJM1110-student utførte en basisk hydrolyse av etylsykloheptankarboksylat som vist under. Hun startet med 5,27 g av etylsykloheptankarboksylat og fikk isolert 2,02 g av ren sykloheptankarboksylsyre.

- i) Hvorfor tilsettes HCl til slutt?

Basisk hydrolyse gir karboksylsyren på karboksylatformen (dvs som sitt natriumsalt). Tilsats av HCl danner syra, som er elektrisk nøytral.

- ii) Hva ble utbyttet av sykloheptankarboksylsyre, regnet i % av teoretisk oppnåelig?



Atommasser er gitt i periodesystemet i vedlegget.

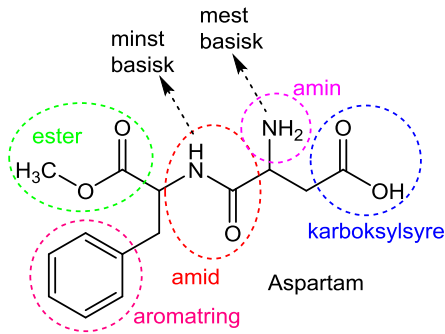
Mol av etylsykloheptankarboksylat =  $(5,27 \text{ g}) / (170,3 \text{ g/mol}) = 0,0309 \text{ mol}$

Mol av isolert sykloheptankarboksylsyre =  $(2,02 \text{ g}) / (142,2 \text{ g/mol}) = 0,0142 \text{ mol}$

% utbytte =  $100\% \cdot (0,0142/0,0309) = 46,0\%$

### Oppgave 3

- a) Aspartam er et søtningsstoff som brukes i bl.a. NutraSweet®. Aspartam inneholder to nitrogenatomer. Ett av disse nitrogenatomene er en mye sterkere base enn det andre.
- i) Identifiser de funksjonelle gruppene i aspartam. Ester, aromat, amid, amin, karboksylsyre.

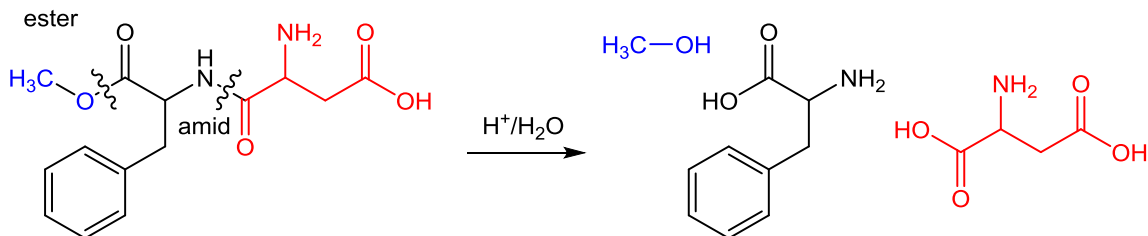


- ii) Hvilket nitrogenatom i aspartam er mest basisk? Begrunn valget.

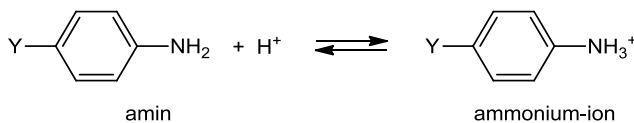
Aspartam har ett amin-N og ett amid-N. Det er amin-N som er mest basisk. Årsaken til at amid-N er mindre basisk, er at dets basiske elektronpar delvis er bundet opp (og gjøres mindre reaktivt) av resonans mot karbonylgruppen. Elektronparet på amin-N kan ikke engasjeres i tilsvarende resonans.

- iii) Hvilke forbindelser dannes ved fullstendig hydrolyse av aspartam i sur vandig løsning?

Aspartam inneholder to hydrolyserbare funksjonelle grupper: Ester og amid. Ved fullstendig hydrolyse spaltes disse og gir de tre produktene (to aminosyrer og en alkohol) som er vist.



- b) Substituerte ammonium-ioner dannes ved surgjøring av aminer, som vist under.  $pK_a$ -verdiene til tre ammonium-ioner, med substituentene  $Y = H, NO_2$  og  $OCH_3$ , har blitt bestemt ved titreranalyse. De tre  $pK_a$ -verdiene, i tilfeldig rekkefølge, er 1,00, 4,63 og 5,34.



Hvilken  $pK_a$ -verdi hører sammen med hvilken substituent  $Y$ ?

$NO_2$  og 1,00;  $H$  og 4,63;  $OCH_3$  og 5,34.

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

Sterkest: med  $OCH_3$ ; svakest: med  $NO_2$ .

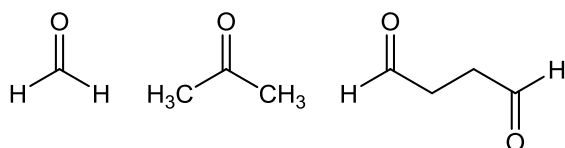
Begrunn svarene.

$Y = OCH_3$  er elektron-donerende (jfr. aromatkjemien), øker dermed elektrontettheten på ringen og amin-N, og øker dermed basestyrken (øker  $pK_a$  for korresponderende syre eller ammonium-ion).

$Y = NO_2$  er sterkt elektrontiltrekkende, reduserer elektrontettheten på ring og amin, og reduserer dermed basestyrken (reduserer  $pK_a$  for korresponderende syre eller ammonium-ion).

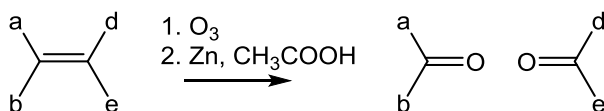
### Oppgave 4

- a) En forbindelse **B** med molekylformel  $C_8H_{14}$  reagerer med overskudd av  $H_2$  i nærvær av Pt. I denne reaksjonen dannes 2-metylheptan. Den samme forbindelsen **B** reagerer med ozon i overskudd, etterfulgt av Zn i eddiksyre, under dannelse av disse tre forbindelsene:

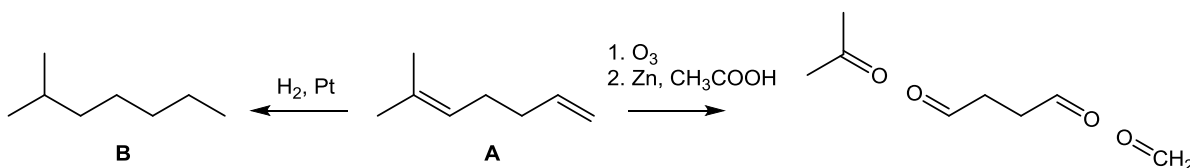


Hva er strukturen til forbindelsen **B** ( $C_8H_{14}$ ) ?

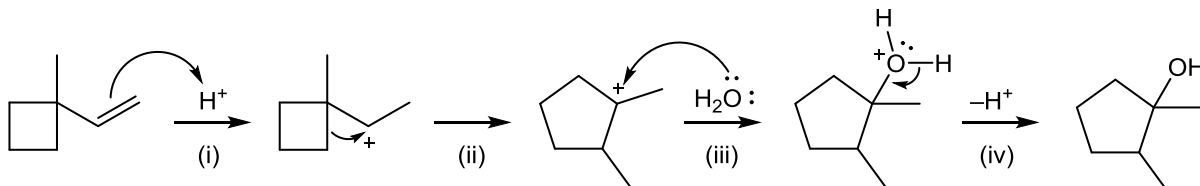
En ozonolysereaksjon fører til at alkeners  $C=C$  bindinger spaltes helt og et O-atom tilføres på hvert av de to karbonatomene, som vist skjematisk her:



De tre karbonylforbindelsene må da stamme fra dienet under, som er den ønskete forbindelsen **A**:

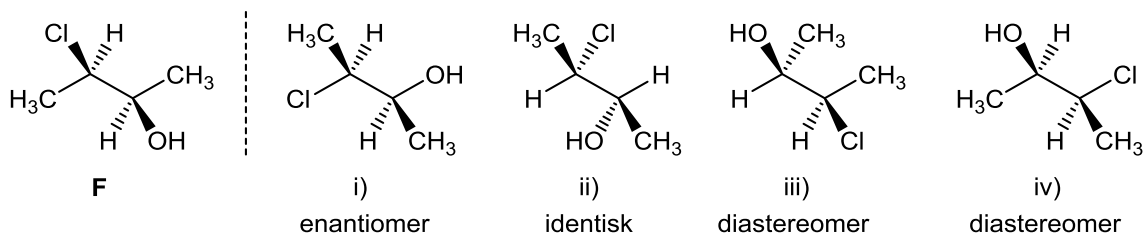


- b) Karbokation-omleiringer finner ofte sted når alken reagerer under sure betingelser. Vis mekanismen for den syrekatalyserte reaksjonen under ved bruk av elektronparforskyvningsspiler. Pass på å vise syrekatalysatorens funksjon. Beskriv kort, med dine egne ord, hva som skjer i hvert trinn.

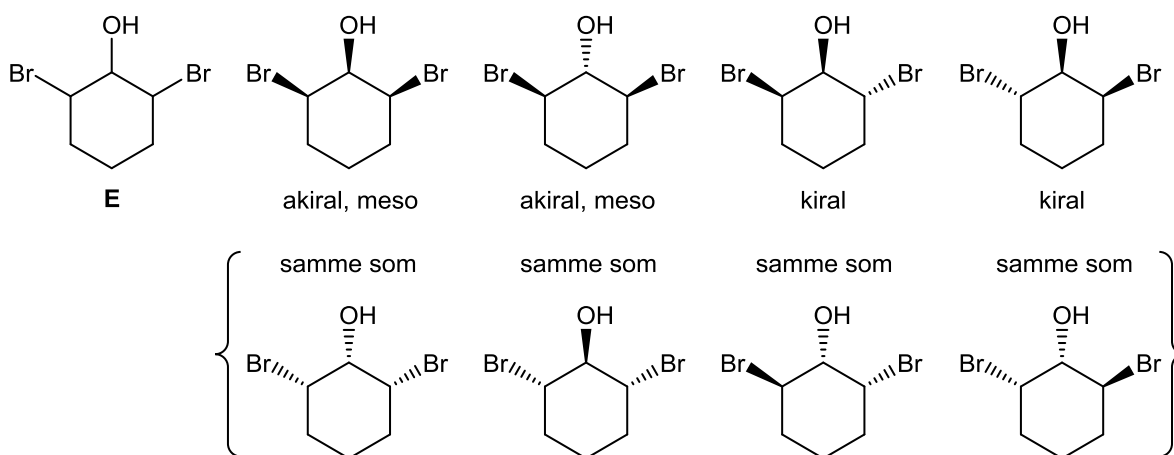


(i) syrekatalysatoren protonerer dobbeltbindingen slik at det sekundære karbokationet dannes; (ii) karbokation omleiring fører til dannelse av et stabilere tertiært karbokation, ringspenninger frigjøres i ekspansjonen fra 4-ring til 5-ring; (iii) nukleofilt angrep av vann på karbokationet; (iv) deprotonering gjendanner syrekatalysatoren.

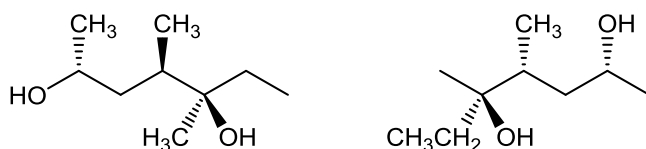
### Oppgave 5



- a) For hver av strukturene i)–iv) skal du angi om den er identisk med **D**, enantiomer til **D**, eller diastereomer til **D**. Se over.
- b) Tegn alle stereoisomerer for den substituerte sykloheksanforbindelsen **E**. Angi for hver av dem hvorvidt den er kiral eller akiral. Angi også om et molekyl er en *meso*-form.



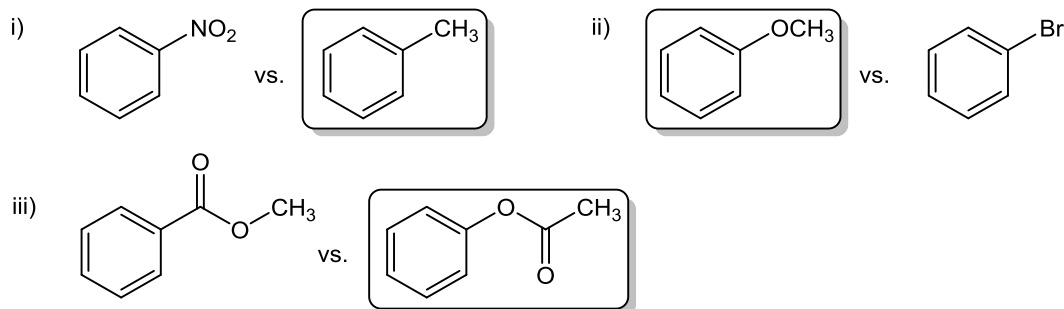
- c) Vil en 50:50 blanding av disse to forbindelsene dreie rotasjonsplanet til planpolarisert lys? Begrunn svaret.



JA: De to strukturene er faktisk to representasjoner av det samme molekylet, (2*R*,4*R*,5*R*)-4,5-dimetylheptan-2,5-diol (dvs. molekylene er identiske). Siden forbindelsen også er kiral, vil blandingen nødvendigvis dreie rotasjonsplanet.

## Oppgave 6

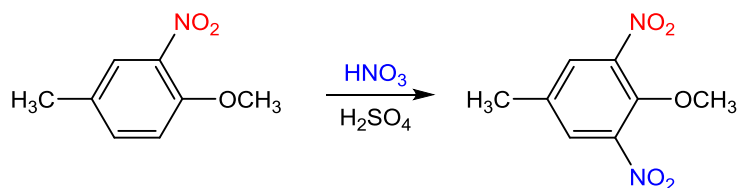
- a) Angi for hvert av de tre parene hvilken forbindelse som er mest reaktiv i elektrofil aromatisk substitusjon. Gi en kort forklaring.



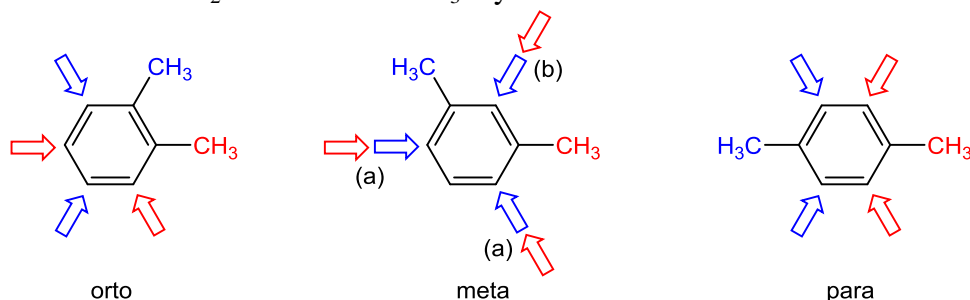
i) Elektron-donerende  $\text{CH}_3$  er aktiverende, mens elektron-tiltrekkende  $\text{NO}_2$  er deaktivierende. ii)  $\text{CH}_3\text{O}$  er aktiverende,  $\text{Br}$  er deaktivierende. iii) O-atomet direkte på ringen i venstre struktur aktiverer ringen, mens karbonylgruppen direkte på ringen i høyre struktur deaktivere ringen.

- b) Angi hva som blir hovedproduktet i denne reaksjonen. Gi en kort forklaring.

Nitrogruppen  $\text{NO}_2$  er sterkt meta-dirigerende,  $\text{CH}_3\text{O}$  er sterkt orto/para-dirigerende,  $\text{CH}_3$  er orto/para-dirigerende. De sterkt dirigerende gruppene er dermed «enige» om posisjonen for substitusjon, ved nitrering, til den eneste ledige metaposisjonen til nitrogruppen som allerede er i ringen i utgangsstoffet:



- c) Av de tre isomerene av dimetylbenzen (orto-, meta- og para-xylen) er det én isomer som kloreres med  $\text{Cl}_2$  i nærvær av  $\text{FeCl}_3$  mye raskere enn de to andre isomerene.

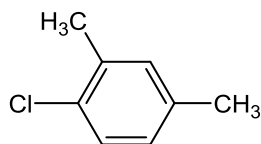


- i) Hvilken isomer er det som reagerer raskest, og hvorfor?

Meta-isomeren. Metylgrupper er aktiverende og orto/paradirigerende substituent. I meta-isomeren vil de to metylgruppene aktivere de samme posisjonene, dermed forsterke hverandres effekter og gi en rask reaksjon. I orto- og para-isomerene aktiverer metylgruppene hver sine posisjoner, den forsterkende effekten uteblir og reaksjonen går mye langsommere!

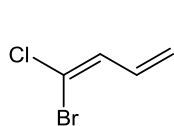
- ii) Hva blir hovedproduktet fra reaksjonen mellom denne isomerer og  $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$ ? Gi en kort forklaring.

Hovedproduktet fra reaksjon med meta-isomerer er det som er vist under. To forhold bidrar til dette: For det første, begge posisjonene som er merket (a) over er identiske og vil gi det samme produktet, så rent statistisk er dette favorisert. For det andre, reaksjonen ved (b) er disfavorisert på grunn av steriske effekter fra de to nabo-metylgruppene.



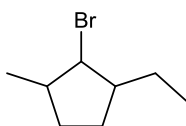
## Oppgave 7

Gi entydige IUPAC-navn på forbindelsene F-K.



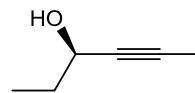
**F**

(Z)-1-brom-1-klorobuta-1,3-dien



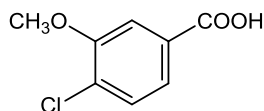
**G**

2-brom-1-etyl-3-metylsyklopentan



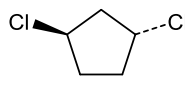
**H**

(R)-heks-4-yn-3-ol



**J**

4-klor-3-metoksybenzoesyre

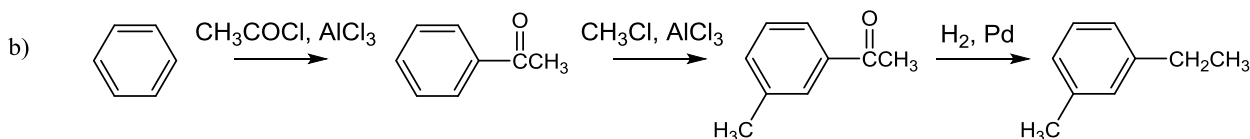
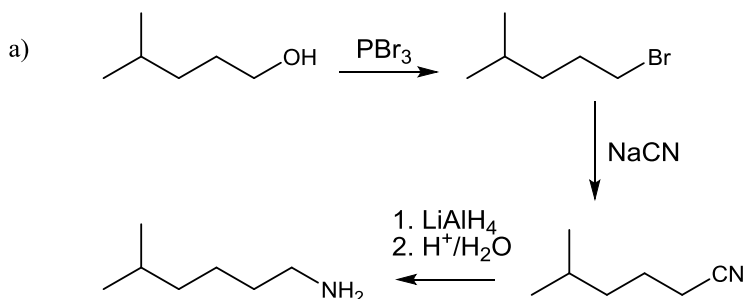


**K**

(1R,3R)-1,3-diklorsyklopentan

## Oppgave 8

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



Ovenstående godkjennes, selv om Friedel Crafts alkyleringer (trinn 2) strengt tatt ikke går så bra med deaktiverte ringer (her: acetyl). En mer korrekt (men utfordrende) reaksjonssekvens, basert på pensumreaksjoner, er følgende:

