

# UNIVERSITETET I OSLO

## Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

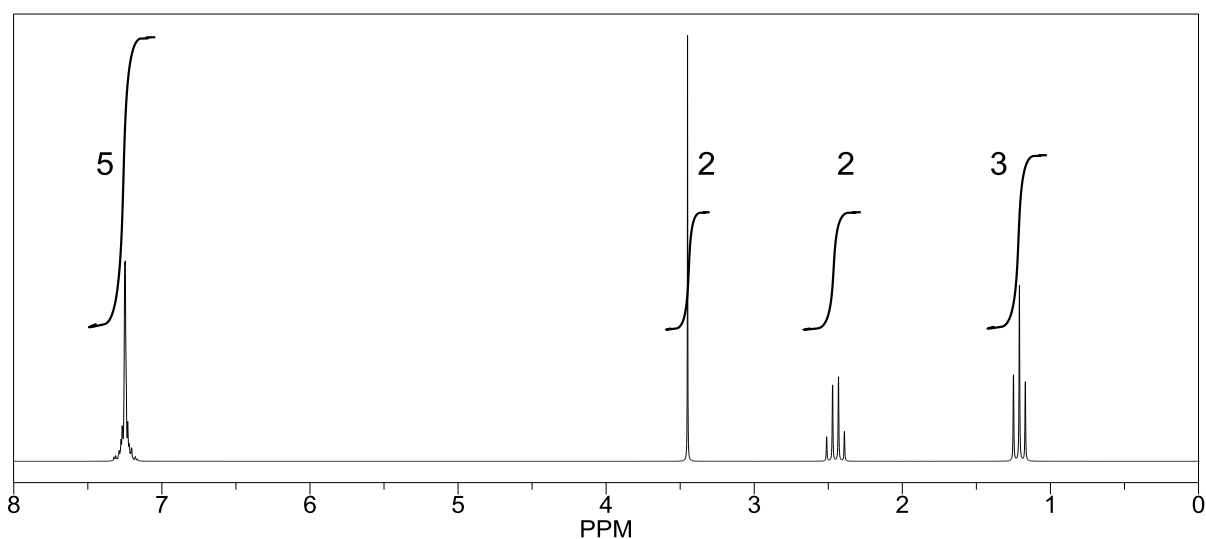
<b>Eksamen i:</b>	<b>KJM 1110 – Organisk kjemi I</b>
<b>Eksamensdag:</b>	<b>17. juni 2016</b>
<b>Tid for eksamen:</b>	<b>9:00-13:00</b>
<b>Oppgavesettet er på</b>	<b>4 sider + 3 sider vedlegg</b>
<b>Vedlegg:</b>	<b>3 sider med spektroskopiske data og periodesystemet (bakerst i oppgavesettet)</b>
<b>Tillatte 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

- a) En forbindelse **A** med molekylformel  $C_{10}H_{12}O$  har  $^1H$  NMR-spekteret som er vist nedenfor. IR-spekteret av **A** viser en skarp absorpsjon ved  $1712\text{ cm}^{-1}$ .

Foreslå en struktur for forbindelsen **A**. Redegjør kort for hvordan den foreslåtte strukturen er i overensstemmelse med de oppgitte IR- og NMR-data.

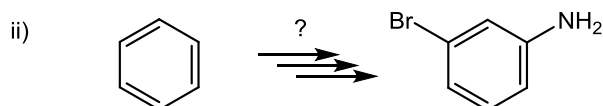
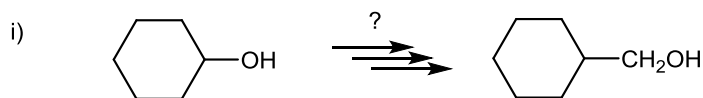


- b) Forbindelsen i a) fås som eneste organiske produkt ved ozonolyse av et hydrokarbon **B** (molekylformel  $C_{20}H_{24}$ ). (En ozonolyse utføres ved reaksjon med overskudd  $O_3$ , etterfulgt av reduksjon med  $Zn(s)$  i eddiksyre).

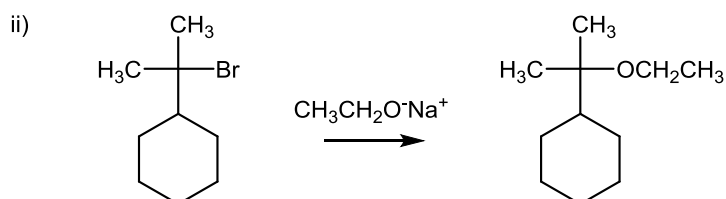
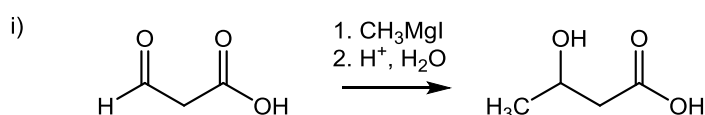
Foreslå en struktur for hydrokarbonet **B**.

## Oppgave 2

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

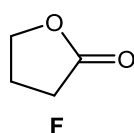
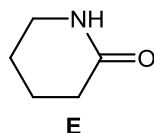
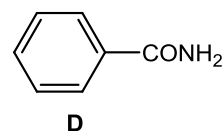
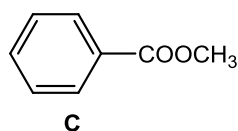
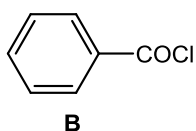
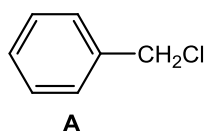


- b) To studenter prøvde å gjennomføre reaksjonene som er vist under. Reaksjonene ga imidlertid ikke de ønskede produktene. Hva skjedde i stedet, i hvert tilfelle?



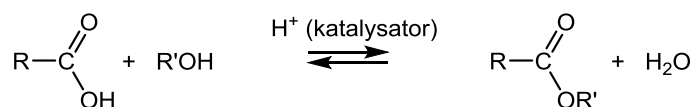
## Oppgave 3

- a) Alle seks forbindelser **A-F** under har det felles at de kan hydrolyseres (reagerer med vann) i basisk miljø. Angi med strukturformler hvilke produkter man får ved hydrolyse i hvert enkelt tilfelle (om nødvendig, surgjør tilslutt for å protonere eventuelt dannede anioner).



- b) Reaksjonen mellom en alkohol og en karboksylsyre er en vanlig metode for fremstilling av en ester. Denne likevektsreaksjonen er katalysert av syre.

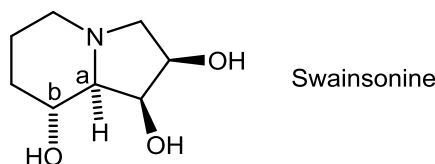
Vis mekanismen for denne reaksjonen med bruk av elektronparforskyvningspiler. Pass på at funksjonen til syrekatalysatoren kommer klart frem.



- c) Nevn minst tre metoder som kan benyttes for å øke utbyttet av ester i b) ved å forskyve likevekten mot høyre.

### Oppgave 4

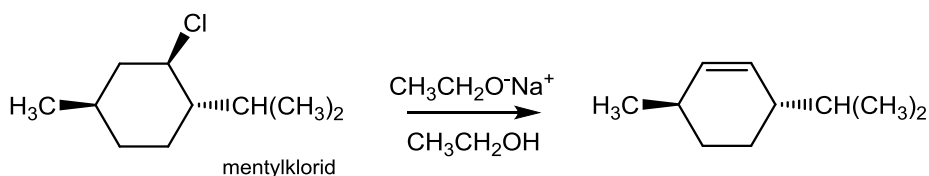
Forbindelsen Swainsonine finnes i planter i vestlige stater i USA og kan forårsake en form for dyregalskap i hester og fe som gresser der.



- Angi absolutt konfigurasjon for de to karbonatomene som er merket med henholdsvis a og b i strukturen til Swainsonine.
- Hva menes med stereoisomeri? Hvor mange stereoisomerer finnes det for Swainsonine?
- Hva menes med diastereomeri? Tegn en diastereomer av Swainsonine.
- Hva menes med enantiomeri? Tegn enantiomeren av Swainsonine.

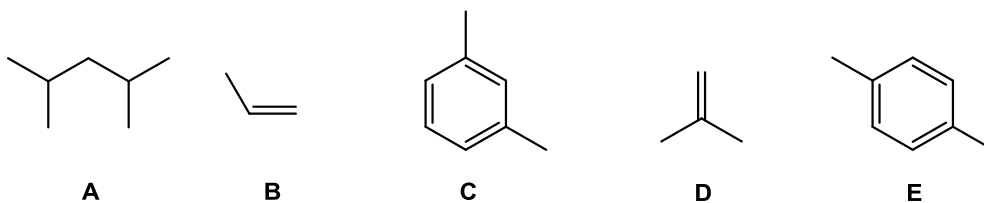
### Oppgave 5

- Zaitsev's regel sier at en eliminasjonsreaksjon normalt vil gi det høyst substituerte alkenproduktet. Gi et eksempel på en slik reaksjon, og vis hva som er det foretrukne produktet i henhold til Zaitsevs regel.
- Mentylklorid er et sykloheksan-derivat med strukturen som er vist under. Mentylklorid undergår E2-eliminasjon i nærvær av natriumetoksid ( $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ ) i etanol. Forklar hvorfor mentylklorid gir det eliminasjonsproduktet som er vist.



### Oppgave 6

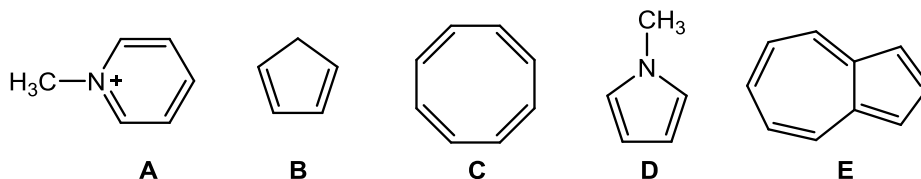
- Angi hvor mange signaler  $^1\text{H}$  NMR-spekteret av hvert av disse hydrokarbonene vil ha.



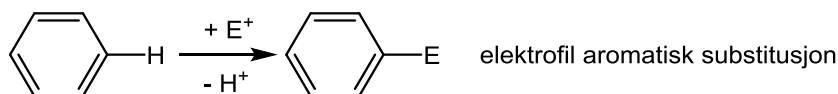
- $^1\text{H}$  NMR-spekteret av en forbindelse med molekylformel  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  består av en enkel skarp linje. Tegn forbindelsens strukturformel.
- Spekteret av en isomer av forbindelsen i b) har en dublett ved  $\delta$  3,2, et komplekst mønster ved  $\delta$  1,9 og en dublett ved  $\delta$  0,9, og med relative arealer 2:1:6. Tegn også denne forbindelsens strukturformel.

## Oppgave 7

- a) Angi hvilke av forbindelsene **A-E** som er aromatiske, og hvilke som ikke er det. Svaret skal grunngis kort i hvert tilfelle.



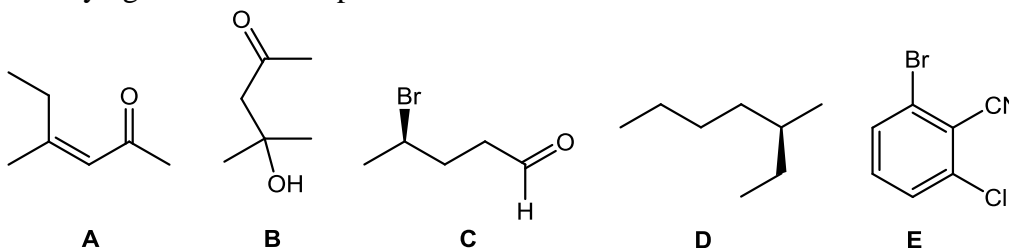
- b) Vis hvilke orbitaler (med elektroner) som utgjør  $\pi$ -elektronsystemet i de av forbindelsene i a) som er aromatiske. Vis også eventuelle ledige elektronpar.
- c) Tegn et energidiagram for en elektrofil aromatisk substitusjon, med Gibbs fri energi ( $G$ ) langs y-aksen og reaksjonsforløp (reaction progress) langs x-aksen. Anta at reaksjonen er eksergon og at det første trinnet er hastighetsbestemmende. Marker på diagrammet reaksjonens aktiveringsenergi ( $\Delta G^\ddagger$ ), fri energiforandring ( $\Delta G^\circ$ ), og beliggenheten til reaktanter, intermediater, overgangstilstander og produkter.



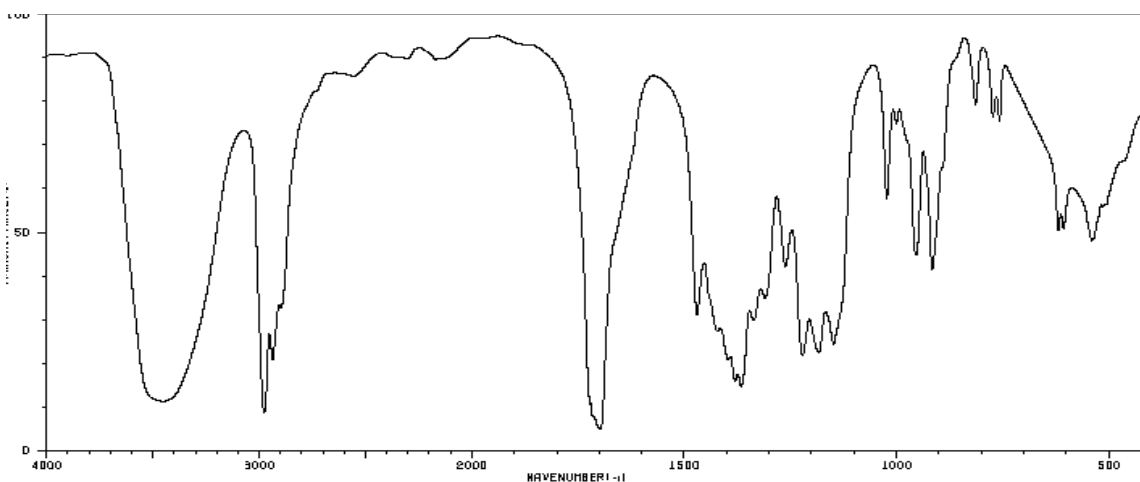
- d) Forklar kort hvorfor det faktisk er slik at det første trinnet i elektrofil aromatisk substitusjon oftest er hastighetsbestemmende, slik det ble antatt i deloppgave c).

## Oppgave 8

- a) Gi entydige IUPAC-navn på forbindelsene **A-E**.



- b) Nedenfor er vist et IR-spektrum som tilhører en av forbindelsene **A-E**, hvilken? Gi en kort forklaring.



*<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 ( $\delta$ )
Referanse	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	0,0
Alkyl (primær)	$\text{—CH}_3$	0,7-1,3
Alkyl (sekundær)	$\text{—CH}_2\text{—}$	1,2-1,6
Alkyl (tertiær)	$\text{>CH—}$	1,4-1,8
Allylisk	$\text{C}=\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\   \\ \text{—} \end{matrix}$	1,6-2,2
Metylketon	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{—C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	2,0-2,4
Aromatisk metyl	$\text{Aryl—CH}_3$	2,4-2,7
Alkynyl	$\text{—C}\equiv\text{C—H}$	2,5-3,0
Alkylhalid	$\text{>CH—Halogen}$	2,5-4,0
Alkohol	$\begin{matrix} \text{OH} \\   \\ \text{—C} \\   \\ \text{—} \end{matrix}$	2,5-5,0
Alkohol, eter	$\begin{matrix} \text{O—} \\   \\ \text{—C} \\   \\ \text{H} \end{matrix}$	3,3-4,5
Vinylisk	$\begin{matrix} \text{—} & \text{—} \\ \backslash & / \\ \text{C} & = & \text{C} \\ / & \backslash \\ \text{—} & \text{H} \end{matrix}$	4,5-6,5
Aromatisk	$\text{Aryl—H}$	6,5-8,0
Aldehyd	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{—C} \\   \\ \text{H} \end{matrix}$	9,7-10,0
Karboksytsyre	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{—C} \\   \\ \text{O—H} \end{matrix}$	11,0-12,0

*Infrarød spektroskopi – 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)

*Periodesystemet*

hydrogen 1 <b>H</b> 1.0079																	helium 2 <b>He</b> 4.003				
lithium 3 <b>Li</b> 6.941	beryllium 4 <b>Be</b> 9.0122															boron 5 <b>B</b> 10.811	carbon 6 <b>C</b> 12.011	nitrogen 7 <b>N</b> 14.007	oxygen 8 <b>O</b> 15.999	fluorine 9 <b>F</b> 18.998	neon 10 <b>Ne</b> 20.180
sodium 11 <b>Na</b> 22.990	magnesium 12 <b>Mg</b> 24.305															aluminium 13 <b>Al</b> 26.982	silicon 14 <b>Si</b> 28.086	phosphorus 15 <b>P</b> 30.974	sulphur 16 <b>S</b> 32.065	chlorine 17 <b>Cl</b> 35.453	argon 18 <b>Ar</b> 39.984
potassium 19 <b>K</b> 39.098	calcium 20 <b>Ca</b> 40.078	scandium 21 <b>Sc</b> 44.956	titanium 22 <b>Ti</b> 47.867	vanadium 23 <b>V</b> 50.942	chromium 24 <b>Cr</b> 51.996	manganese 25 <b>Mn</b> 54.939	iron 26 <b>Fe</b> 55.845	cobalt 27 <b>Co</b> 58.933	nickel 28 <b>Ni</b> 58.693	copper 29 <b>Cu</b> 63.546	zinc 30 <b>Zn</b> 65.409	gallium 31 <b>Ga</b> 69.723	germanium 32 <b>Ge</b> 72.64	arsenic 33 <b>As</b> 74.922	selenium 34 <b>Se</b> 78.96	bromine 35 <b>Br</b> 79.904	krypton 36 <b>Kr</b> 83.798				
rubidium 37 <b>Rb</b> 85.47	strontium 38 <b>Sr</b> 87.62	yttrium 39 <b>Y</b> 88.91	zirconium 40 <b>Zr</b> 91.23	niobium 41 <b>Nb</b> 92.91	molybdenum 42 <b>Mo</b> 95.94	technetium 43 <b>Tc</b> [98]	ruthenium 44 <b>Ru</b> 101.07	rhodium 45 <b>Rh</b> 102.91	palladium 46 <b>Pd</b> 106.42	silver 47 <b>Ag</b> 107.87	cadmium 48 <b>Cd</b> 112.41	indium 49 <b>In</b> 114.82	tin 50 <b>Sn</b> 118.71	antimony 51 <b>Sb</b> 121.76	tellurium 52 <b>Te</b> 127.60	iodine 53 <b>I</b> 126.90	xenon 54 <b>Xe</b> 131.29				
caesium 55 <b>Cs</b> 132.91	barium 56 <b>Ba</b> 137.33	lutetium 71 <b>Lu</b> 174.97	hafnium 72 <b>Hf</b> 178.49	tantalum 73 <b>Ta</b> 180.95	tungsten 74 <b>W</b> 183.84	rhenium 75 <b>Re</b> 186.21	osmium 76 <b>Os</b> 190.23	iridium 77 <b>Ir</b> 192.22	platinum 78 <b>Pt</b> 195.08	gold 79 <b>Au</b> 196.97	mercury 80 <b>Hg</b> 200.59	thallium 81 <b>Tl</b> 204.38	lead 82 <b>Pb</b> 207.2	bismuth 83 <b>Bi</b> 208.98	polonium 84 <b>Po</b> [209]	astatine 85 <b>At</b> [210]	radon 86 <b>Rn</b> [222]				
francium 87 <b>Fr</b> [223]	radium 88 <b>Ra</b> [226]	lawrencium 103 <b>Lr</b> [262]	rutherfordium 104 <b>Rf</b> [261]	dubnium 105 <b>Db</b> [262]	seaborgium 106 <b>Sg</b> [266]	bohrium 107 <b>Bh</b> [264]	hassium 108 <b>Hs</b> [269]	meitnerium 109 <b>Mt</b> [268]	darmstadtium 110 <b>Ds</b> [271]	roentgenium 111 <b>Rg</b> [272]	ununbium 112 <b>Uub</b> [285]										

element name  
atomic number  
**symbol**  
atomic weight

lanthanum 57 <b>La</b> 138.91	cerium 58 <b>Ce</b> 140.12	praseodymium 59 <b>Pr</b> 140.91	neodymium 60 <b>Nd</b> 144.24	promethium 61 <b>Pm</b> [145]	samarium 62 <b>Sm</b> 150.36	europium 63 <b>Eu</b> 151.96	gadolinium 64 <b>Gd</b> 157.25	terbium 65 <b>Tb</b> 158.93	dysprosium 66 <b>Dy</b> 162.50	holmium 67 <b>Ho</b> 164.93	erbium 68 <b>Er</b> 167.26	thulium 69 <b>Tm</b> 168.93	ytterbium 70 <b>Yb</b> 173.04
actinium 89 <b>Ac</b> [227]	thorium 90 <b>Th</b> 232.04	protactinium 91 <b>Pa</b> 231.04	uranium 92 <b>U</b> 238.03	neptunium 93 <b>Np</b> [237]	plutonium 94 <b>Pu</b> [244]	americium 95 <b>Am</b> [243]	curium 96 <b>Cm</b> [247]	berkelium 97 <b>Bk</b> [247]	californium 98 <b>Cf</b> [251]	einsteinium 99 <b>Es</b> [252]	fermium 100 <b>Fm</b> [257]	mendelevium 101 <b>Md</b> [258]	nobelium 102 <b>No</b> [259]