

UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

LØSNINGSFORSLAG

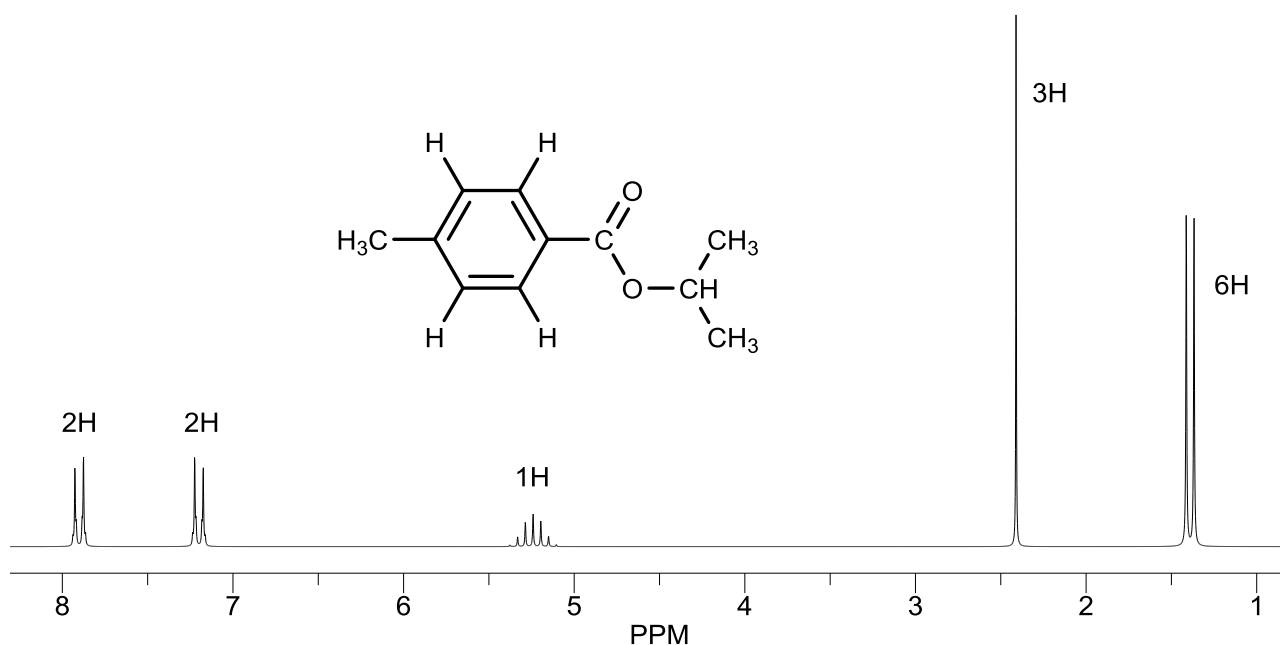
Eksamen (utsatt prøve) i:	KJM 1110 – Organisk kjemi I
Eksamensdag:	18. august 2016
Tid for eksamen:	14:30-18:30
Oppgavesettet er på	4 sider + 3 sider vedlegg
Vedlegg:	3 sider med spektroskopiske data og periodesystemet (bakerst i oppgavesettet)
Tillatte hjelpemidler:	Molekylbyggesett og enkel kalkulator

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

Oppgave 1

- a) En aromatisk forbindelse som består av C, H og O og med molekylmasse 178 har ^1H NMR-spekteret som er vist nedenfor. Et IR-spektrum av forbindelsen viser en intens absorpsjon ved 1715 cm^{-1} .

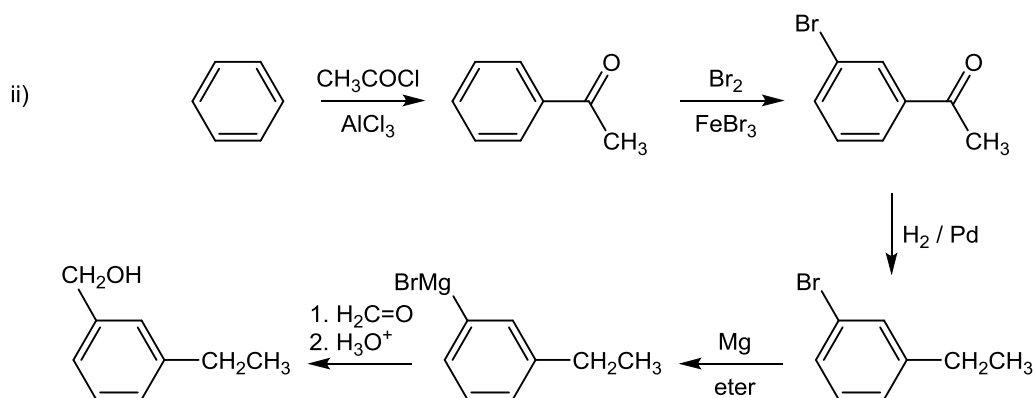
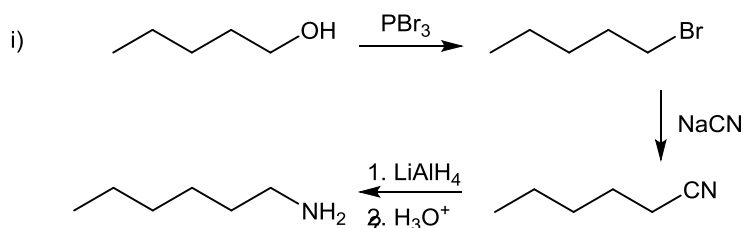
Hva er strukturen til forbindelsen? Grunngi svaret ved å vise hvordan den foreslåtte strukturen er i overensstemmelse med alle spektroskopiske data.



Svar: Se over.

Oppgave 2

- a) Vi ønsker å gjennomføre disse to flertrinns-syntesene. Angi reagenser og strukturer for mellomprodukter i hvert tilfelle. Reaksjonsmekanismer trengs ikke.
Svar: (Det finnes andre fullgode alternativer for hver deloppgave her).

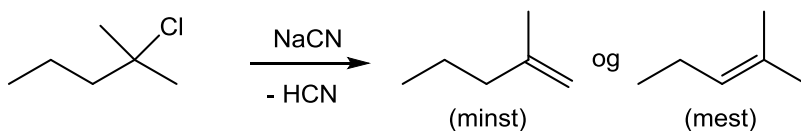


- b) En mastergradsstudent trengte å lage 2,2-dimetylpentansyre, og bestemte seg for å syntetisere den ved reaksjon mellom 2-klor-2-metylpentan med NaCN, etterfulgt av hydrolyse av produktet. Etter at reaksjonssekvensen var gjennomført, kunne imidlertid ikke noe av det ønskede produktet bli isolert. Hva gikk galt?

Ønsket reaksjon:

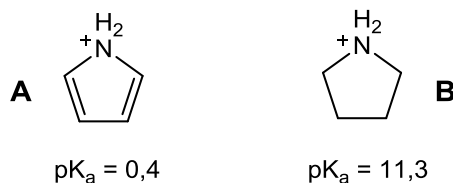


Dette skjedde



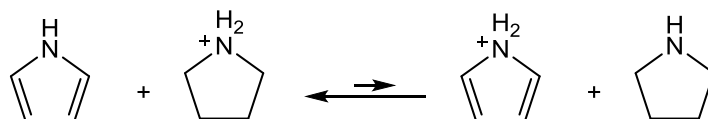
Cyanid-ionet er en base, og det tertiære alkyl-halidet undergår heller en E2-eliminering (Zaitsev gir mest av det høyst substituerte alkenet) enn den ønskede S_N2-substitusjonen i første trinn.

Oppgave 3



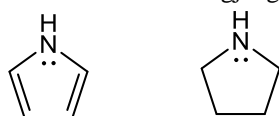
- a) Syrestyrkene til forbindelsene **A** og **B** er gitt over. I hvilken retning (mot venstre eller mot høyre) vil likevekten under være forskjøvet? Begrunn svaret.

Svar: Tallene forteller at **A** er en mye sterkere syre enn **B**, og at den korresponderende basen til **B** er en mye sterkere base enn den korresponderende basen til **A**. På høyre side har vi derfor den sterkeste syren og den sterkeste basen; likevekten mellom dem vil være kraftig forskjøvet mot venstre.



- b) Forklar hvorfor den ene av forbindelsene **A** og **B** er så mye sterkere syre enn den andre.

Svar: Se på den elektroniske strukturen til de korresponderende basene: Den til venstre under er aromatisk – elektronparet på N bidrar med to av de seks elektronene som trengs i aromaringen, og dette elektronparet er «opptatt» og dermed lite basisk. Den til høyre har et helt fritt elektronpar (ikke bundet opp i en aromatisk ring), som dermed er mer tilgjengelig og basisk.



aromatisk

- c) En mastergradsstudent utførte Grignardreaksjonen som er vist under. Hun startet med 12,2 g av aldehydet og fikk isolert 7,6 g av produktet, sykloheptyl(syklopentyl)metanol.

- i) Hva ble utbyttet av alkoholen, regnet i % av teoretisk mulig?

Svar:

Aldehyd $C_8H_{14}O$, molmasse 126,2, antall mol = $12,2/126,2 = 0,0966$ mol

Alkohol $C_{13}H_{24}O$, molmasse 196,3, antall mol = $7,6/196,3 = 0,0387$ mol

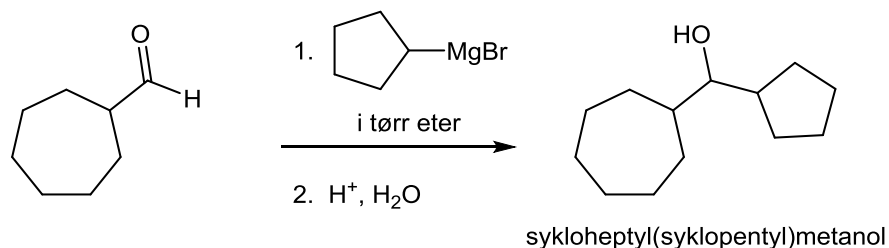
Utbytte % = $100 \times (0,0387/0,0966) = 40,1$ %

- ii) Hvorfor er det så viktig å bruke *tørr* eter som løsemiddel for første trinn?

Svar: Dersom eteren ikke er tørr, vil ikke Grignard-reagenset kunne dannes. Det sterkt basiske Grignard-reagenset vil også reagere spontant med vann.

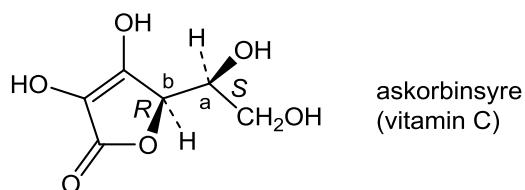
- iii) Vil det isolerte produktet være optisk aktivt? Begrunn svaret.

Svar: Nei. Produktet har riktignok et kiralt senter og dermed to enantiomerer. Grignard-reagenset vil imidlertid reagere med lik sannsynlighet ovenfra (fra oversiden av papirplanet) og underfra (fra undersiden av papirplanet) i sin reaksjon med karbonylgruppen. Dermed dannes de to enantiomerene i like mengder – vi får en racemisk blanding, som ikke er optisk aktiv.

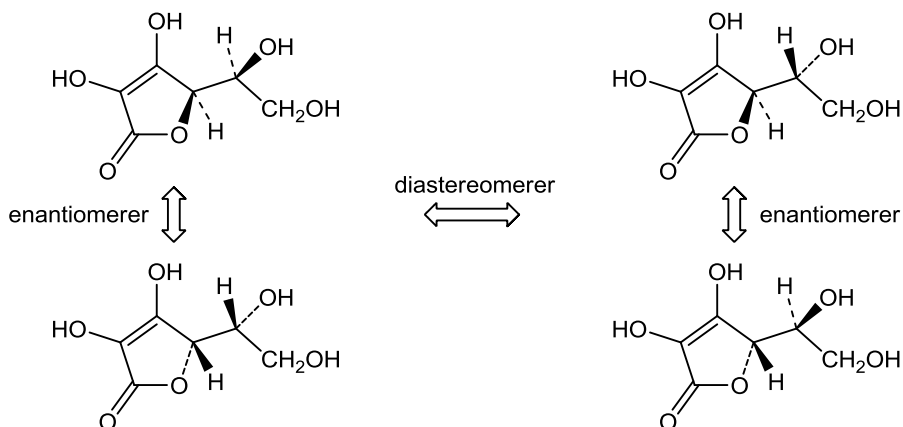


Atommasse er gitt i periodesystemet i vedlegget.

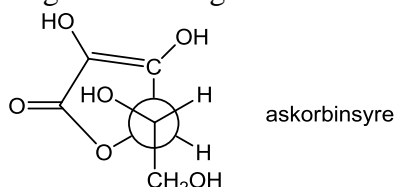
Oppgave 4



- 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.

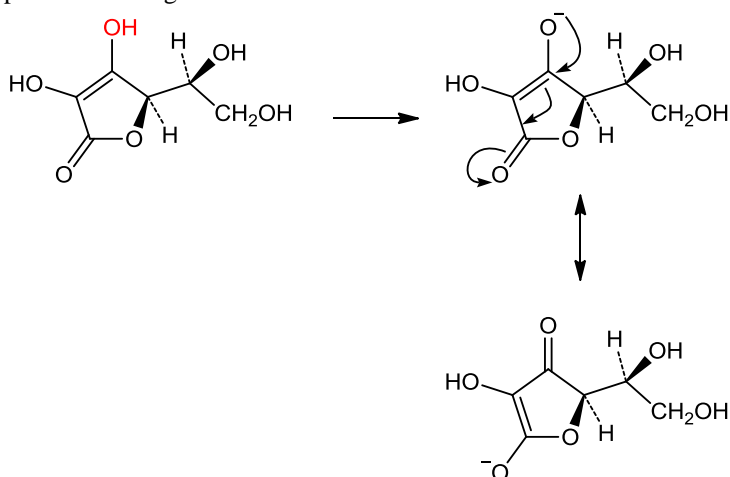


- c) Tegn en Newman-projeksjon av askorbinsyre i den konformasjonen som er tegnet over, sett langs a-b bindingen.



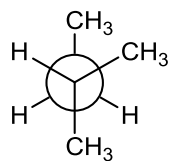
- d) Askorbinsyre har en pK_a for første syredissosiasjon på 4,2 og er følgelig langt surere enn vanlige alkoholer. Vis hvilket proton i askorbinsyre som forventes å være surest, og forklar hvorfor forbindelsen er såpass sur sammenlignet med alkoholer.

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.

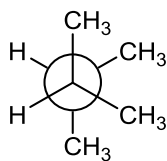


Oppgave 5

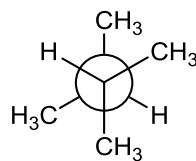
- a) Hvilken av følgende Newman-prosjeksjoner viser den mest stabile konformasjonen av 2,3-dimetylbutan?



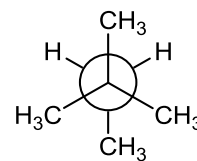
A



B



C

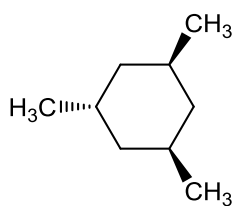
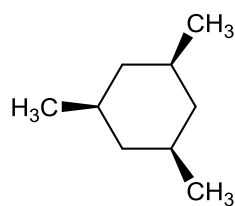


D

Svar: C (har færre gauche interaksjoner enn B). A og D er feil forbindelser!

- b) Hvor mange stereoisomerer finnes det for 1,3,5-trimetylsykloheksan? Tegn alle strukturene.

Svar: Kun de to som er vist over!



1,3,5-trimetylsykloheksan

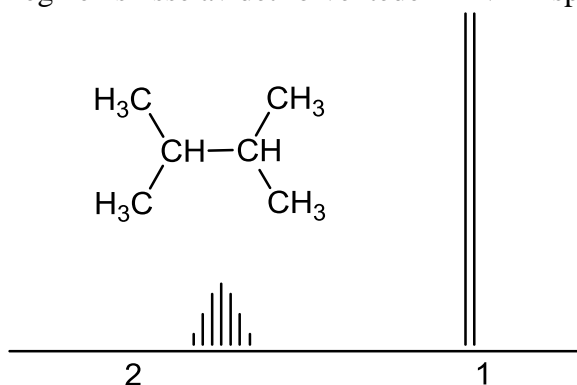


- c) Tegn den mest stabile konformasjonen som er mulig for 1,3,5-trimetylsykloheksan. Ta utgangspunkt i alle de mulige isomerene i b).

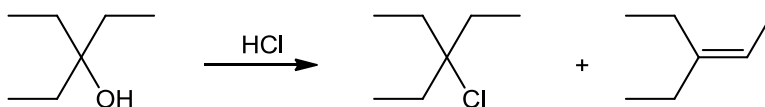
Svar: Kun isomerene til venstre kan ha alle tre metylgrupper i de foretrukne ekvatoriale stillinger.

Oppgave 6

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

Svar: 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.

De trenger ikke å gi full beskrivelse av begge, det holder med info som er distinkt forskjellig for de to.

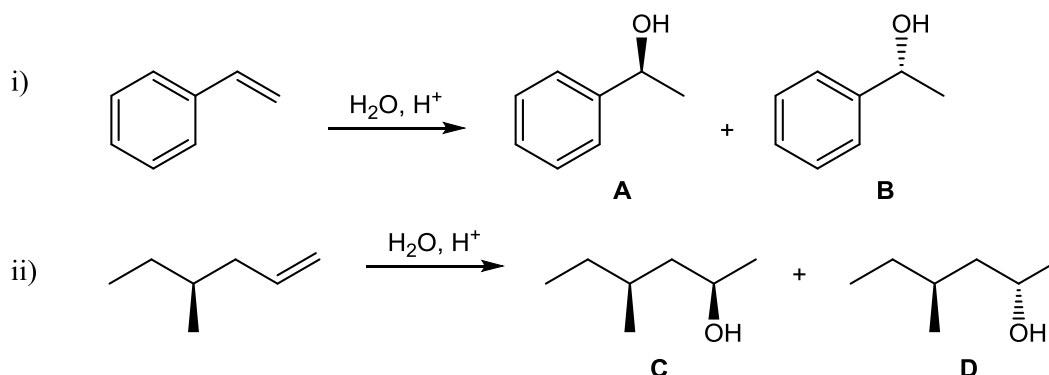
Oppgave 7

- a) Hva mener vi med begrepet «racemisk blanding»?

Svar: En racemisk blanding er en 50/50 blanding av to enantiomerer (speilbildeisomerer).

- b) Hver av reaksjonene under fører til syrekatalysert addisjon av vann. Hver reaksjon gir to stereoisomere produkter. Tegn strukturene til de to produktene fra reaksjon i), og til de to produktene fra reaksjon ii).

Svar: Produktene er vist som i) **A** og **B**, ii) **C** og **D**.



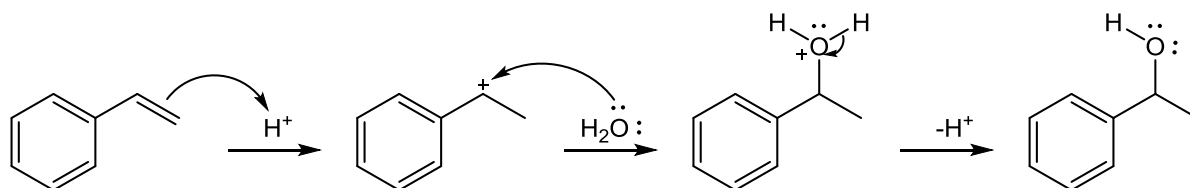
- c) Det dannes en racemisk produktblanding i kun én av reaksjonene i) og ii). Forklar hvorfor.

Svar: **A** og **B** er enantiomerer. Disse dannes ved angrep av vann fra utsiden/innsiden av planet til karbokationet (se mekanismen under), med 50/50 sannsynlighet. Dette gir en racemisk blanding.

C og **D** er ikke enantiomerer, men diastereomerer. Disse kan ikke utgjøre en racemisk blanding pr. definisjon.

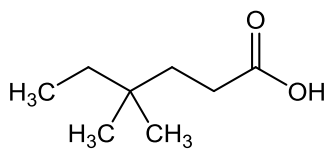
- d) Vis mekanismen for reaksjon i). Bruk elektronparforskyvningspiler.

Svar: Det dannes først et sekundært (og benzyrisk, resonansstabilisert) karbokation (Markovnikov-addisjon!) ved protonering av dobbeltbindingen til alkenet. Nukleofilt angrep av vann fra utsiden hhv. innsiden av papirplanet, etterfulgt av deprotonering, gir de to enantiomere produktene **A** og **B** med like stor sannsynlighet, altså like mengder.



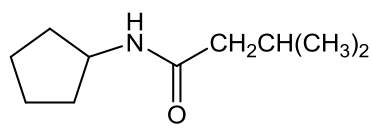
Oppgave 8

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



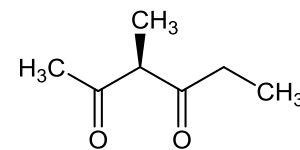
4,4-dimetylheksansyre

A



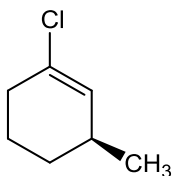
N-syklopentyl-3-metylbutanamid

B



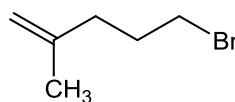
(R)-3-metylheksan-2,4-dion

C



(S)-1-klor-3-metylsykleheksen

D



5-brom-2-metylpent-1-en

E

b) Hvor mange stereoisomerer finnes det for **D**?

Svar: TO. R og S-formene. Det er ikke mulig med isomeri ved dobbeltbindingen i 6-ringene.