

UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

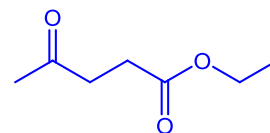
Løsningsforslag

Eksamen i:	KJM 1110 – Organisk kjemi I
Eksamensdag:	9. juni 2017
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

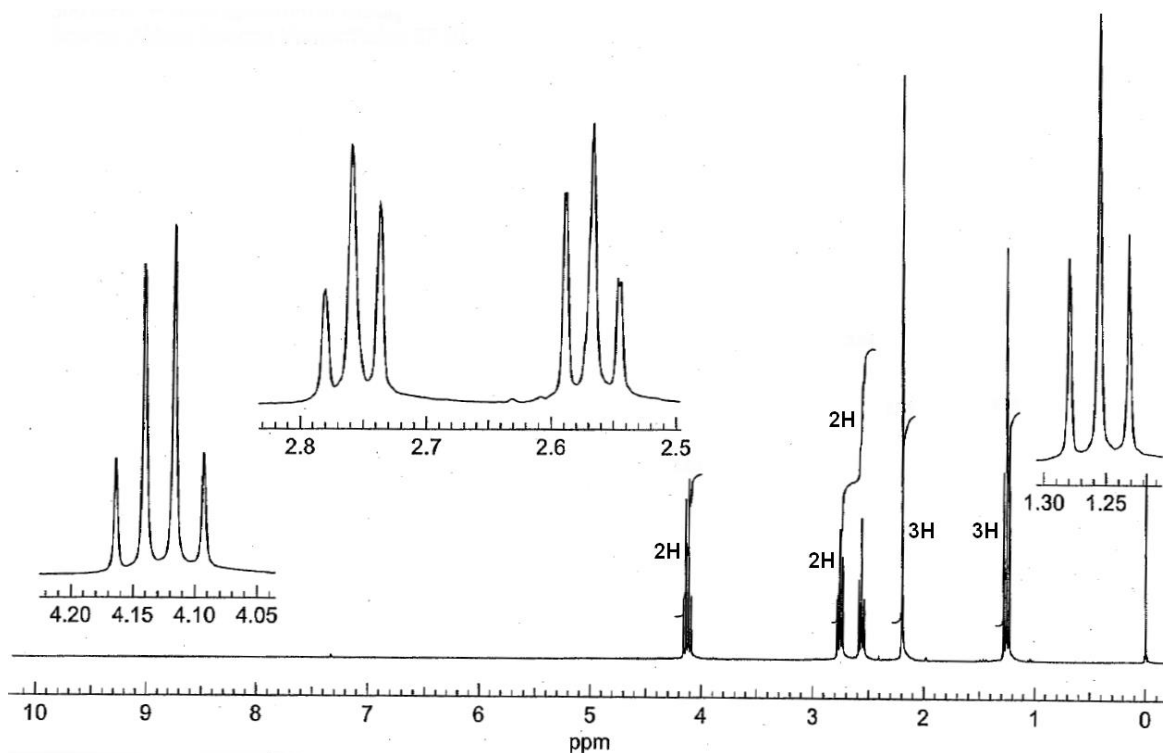
*Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene.
Alle 8 oppgaver teller likt.*

Oppgave 1 (10p)

- a) **1a** (8p) En forbindelse med molekylformel $C_7H_{12}O_3$ har 1H NMR-spekteret som er vist nedenfor. IR-spekteret av forbindelsen viser skarpe absorpsjoner ved 1723 og 1733 cm^{-1} .

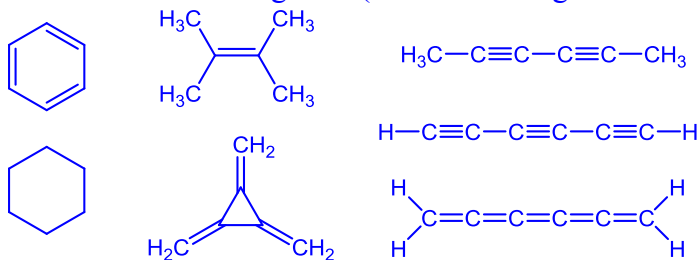


Foreslå en struktur for forbindelsen. Redegjør kort for hvordan den foreslåtte strukturen er i overensstemmelse med de oppgitte IR- og NMR-data.



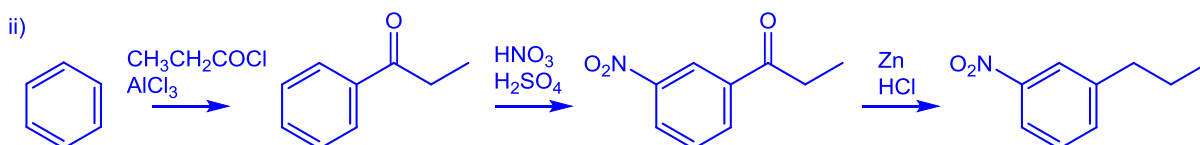
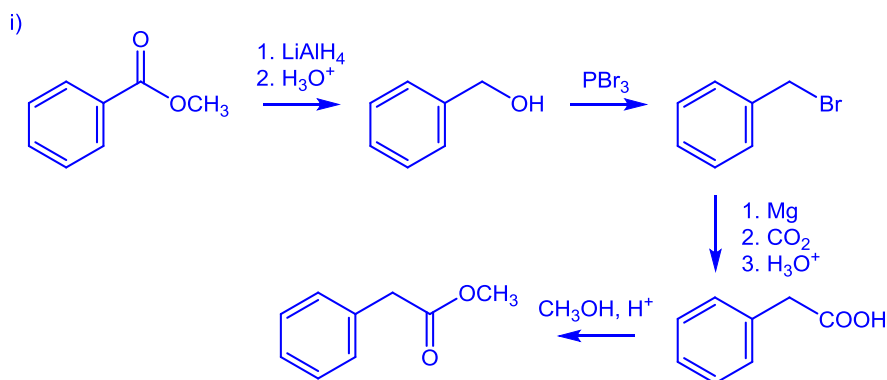
- 1b** (2p) Tegn strukturen til et hydrokarbon som inneholder 6 karbonatomer, og som kun viser én singlett i sitt 1H NMR spektrum.

Her finnes flere muligheter (ikke nødvendigvis like stabile...):



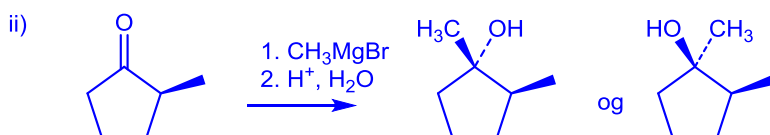
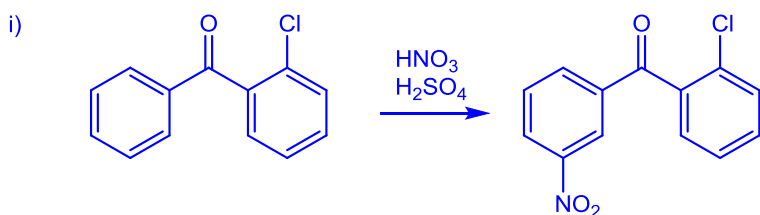
Oppgave 2 (6p)

2 (6p) Vi ønsker å gjennomføre disse to flertrinns-syntesene. Angi reagenser og strukturer for mellomprodukter i hvert tilfelle. Reaksjonsmekanismer trengs ikke.



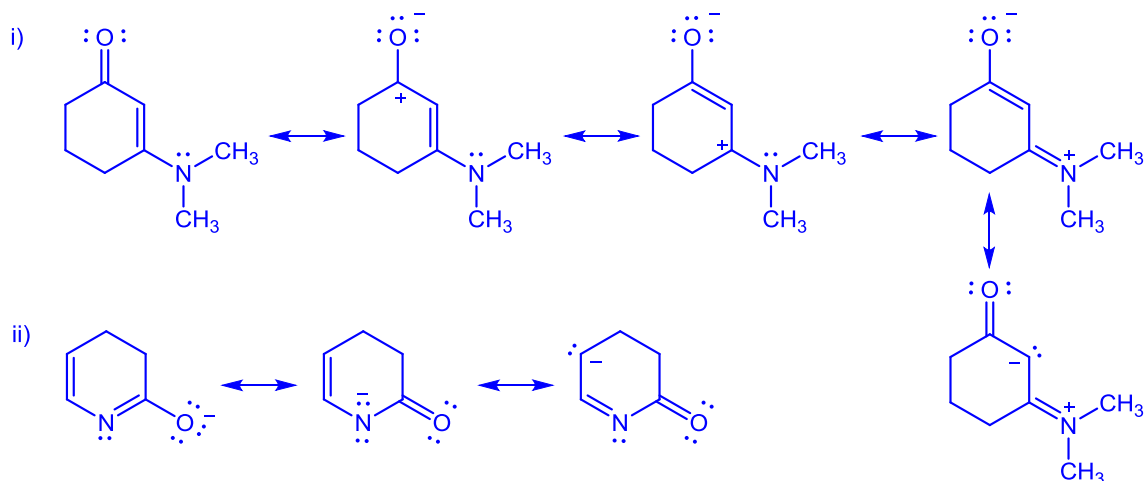
Oppgave 3 (4p)

3 (4p) Vis hovedproduktene fra hver av disse reaksjonene.

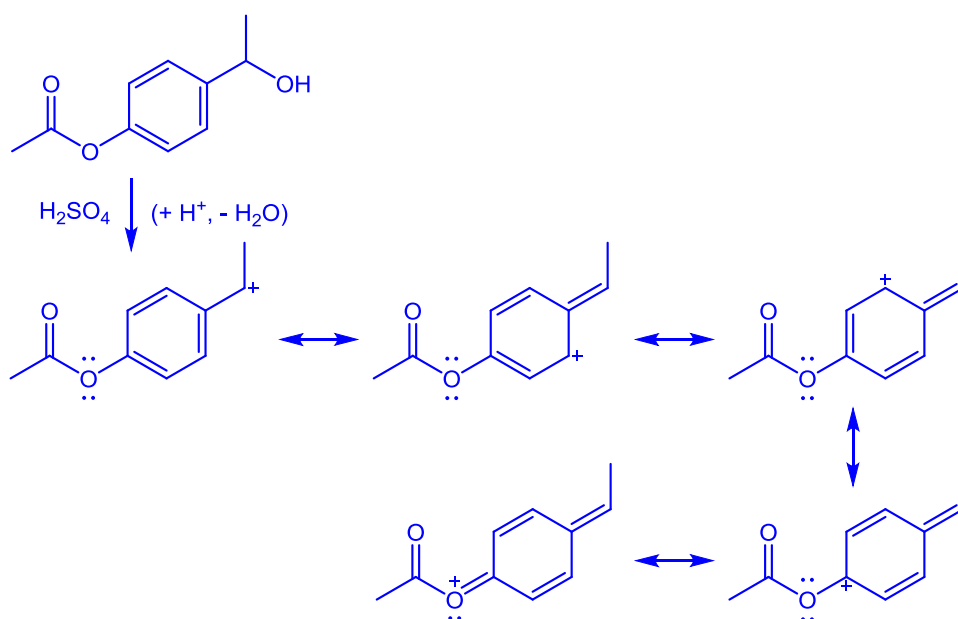


Oppgave 4 (4p)

4a (2p) Skriv mulige resonansformer for hver av de to forbindelsene. Ta med alle elektronpar og formelle ladninger.

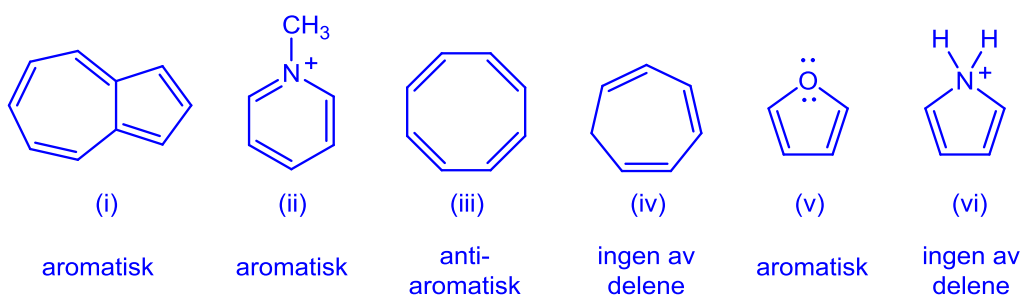


4b (2p) Denne reaksjonen genererer et stabilisert karbokation. Tegn alle resonansstrukturene (som illustrerer stabiliseringen) for dette karbokationet



Oppgave 5 (6p)

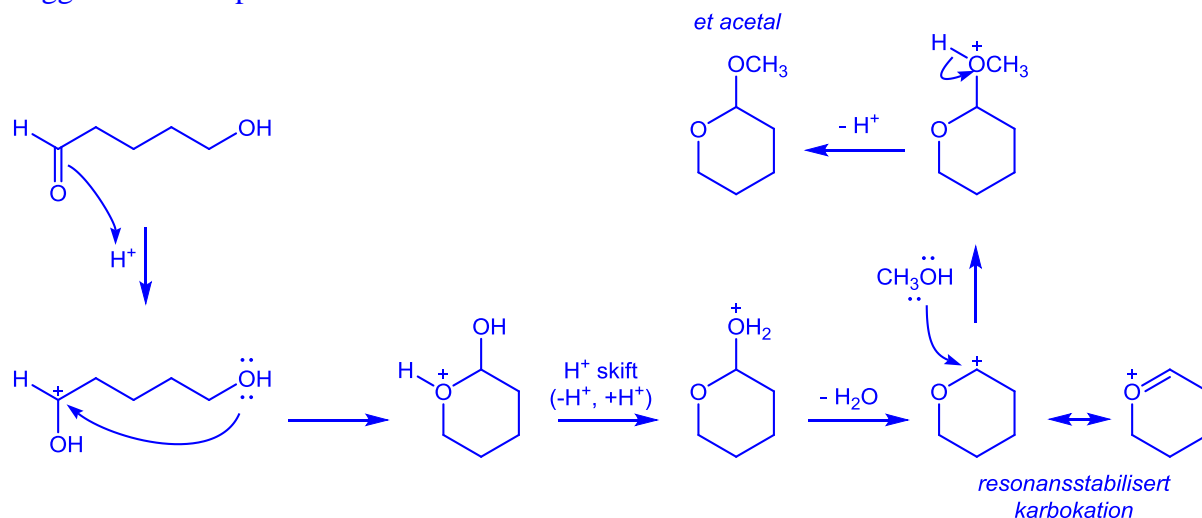
5 (6p) Angi for hver av forbindelsene hvorvidt den er aromatisk, antiaromatisk eller ingen av delene.



Oppgave 6 (10p)

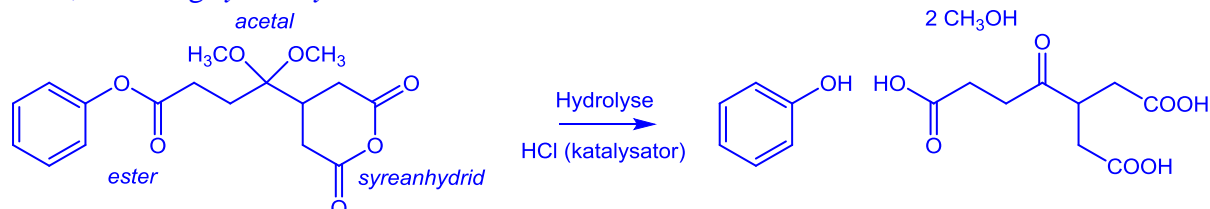
6a (4p) Vis mekanismen til denne syrekatalyserte reaksjonen ved bruk av elektronparforskyvningspiler. (Merk at det også dannes et molekyl vann).

Legg merke til at produktet er et *acetal* – da blir mekanismen klarere.



6b (3p) Vis alle produkter som dannes i en fullstendig syrekatalysert hydrolyse av denne forbindelsen.

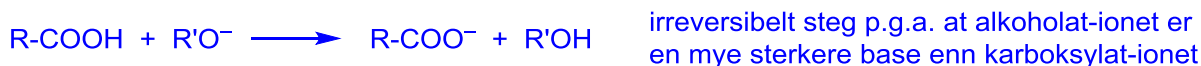
Hydrolyse = reaksjon med vann. Utgangsstoffet har de hydrolyserbare funksjonelle gruppene *ester*, *acetal* og *syreanhydrid*.



6c (3p) Forklar kort hvorfor esterhydrolyse i surt miljø er en reversibel reaksjon, mens en esterhydrolyse i basisk miljø er irreversibel.

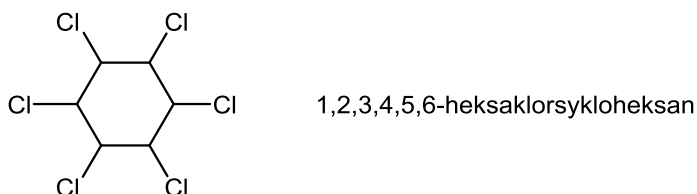
I sur esterhydrolyse er hvert steg i mekanismen reversibel, da blir den samlede reaksjonen reversibel (en likevektsreaksjon).

I basisk esterhydrolyse er det siste trinnet irreversibelt, fordi alkoholat-anionet som er dannet i hydrolysen er en sterk base og deprotonerer karboksylsyra i det siste trinnet, som da blir irreversibelt:

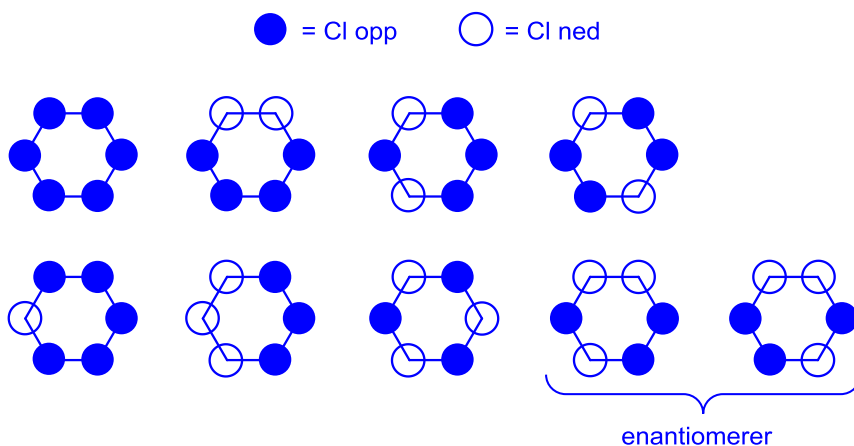


Oppgave 7 (10p)

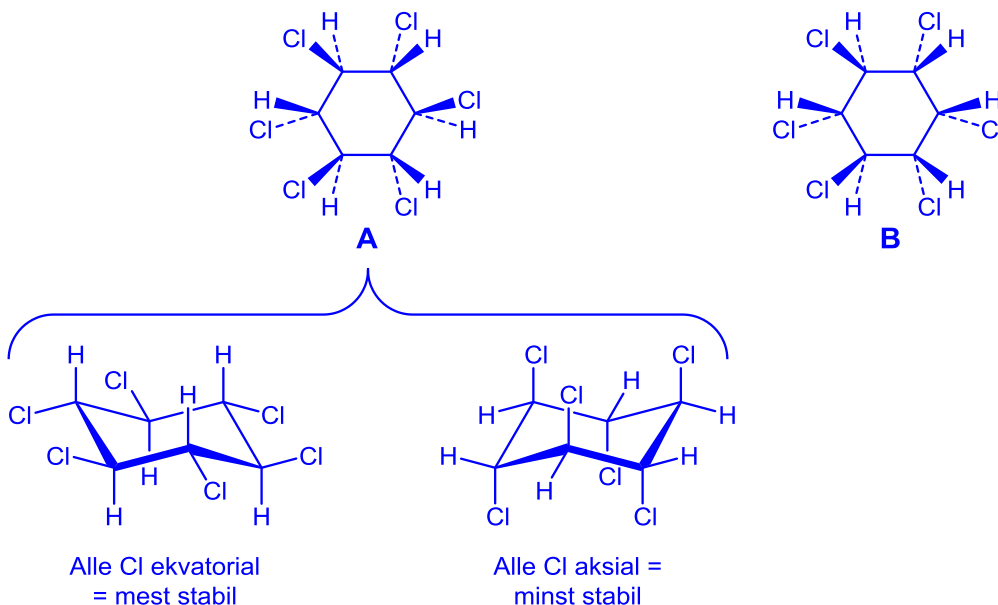
Lindan er en av stereoisomerene til 1,2,3,4,5,6-heksaklorsykleheksan, og har vært brukt som insektmiddel i jordbruket (forbudt fra 2009) og som middel mot lus og skabb.



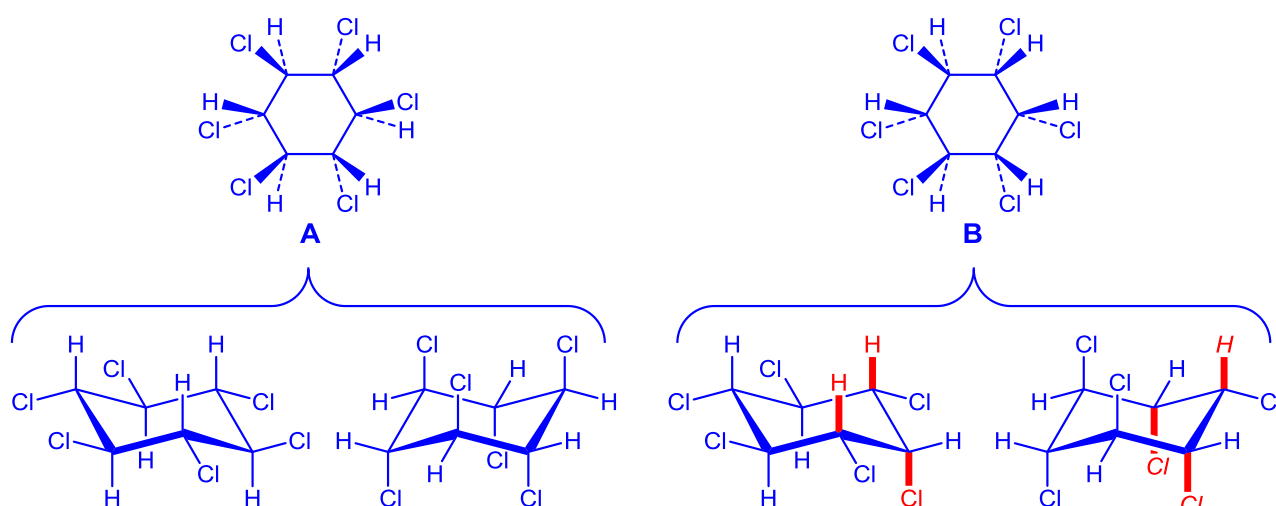
7a (3p) Tegn alle stereoisomerene til 1,2,3,4,5,6-heksaklorsykleheksan. Her gjelder det å få med alle, og å se forskjell på dem.



7b (3p) To av isomerene er vist nedenfor. Tegn de to stolkonformasjonene til isomeren **A**. Hvilken av de to konformasjonene til **A** er mest stabil, og hvorfor?



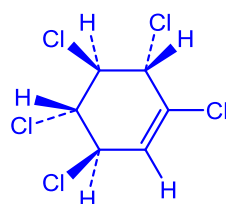
7c (4p) I nærvær av natriumetoksid ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) i etanol undergår hver av de to isomere forbindelsene **A** og **B** E2-eliminering. Det viser seg at **B** reagerer flere tusen ganger raskere enn **A** i disse reaksjonene. Forklar hvorfor. Tegn strukturen til elimineringproduktet.



Ingen av disse konformasjonene har anti periplanar orientering av H og Cl på nabo-C'er: Reagerer derfor langsomt.

Denne har H og Cl anti periplanar i begge sine konformasjoner - perfekt for hurtig E2-eliminering.

Produktets struktur:

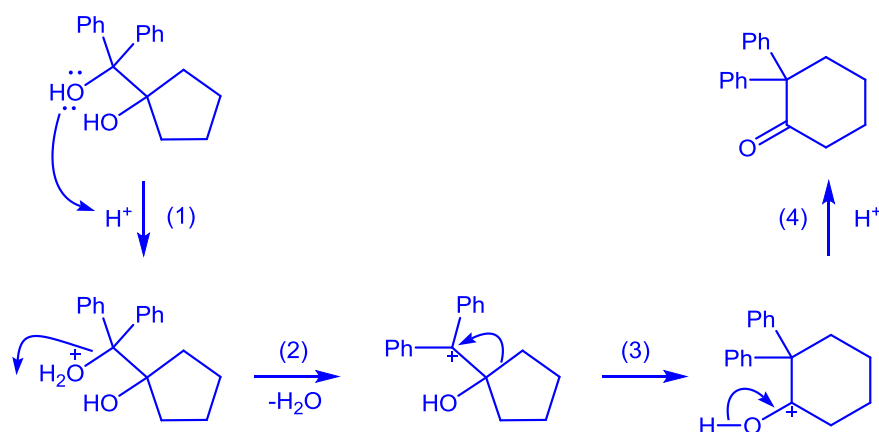


Oppgave 8 (10p)

Reaksjonen under skjer når 1-(hydroksydifenylmetyl)syklopentan-1-ol behandles med svovelsyre. Foreslå en mekanisme for reaksjonen ved bruk elektronparforskyvningspiler. Vis intermediatene, og forklar kort hva som skjer i hvert steg. (Merk at det også dannes et molekyl vann).

1-(hydroksydifenylmetyl)syklopentan-1-ol

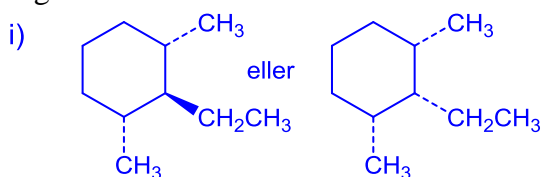
2,2-difenylsykloheksan-1-on



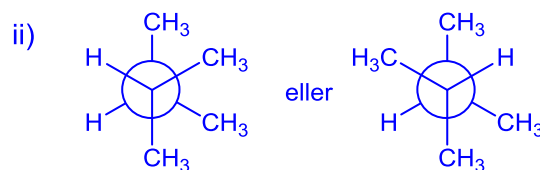
4 steg: (1) syrekatalysatoren protonerer på O; (2) avspalting av vann danner et tertiært og resonansstabilisert karbokasjon; (3) karbokasjon omleiring fører til ekspansjon av 5-ring til 6-ring; (4) avspalting av proton gjendanner syrekatalysatoren.

Oppgave 9 (6p)

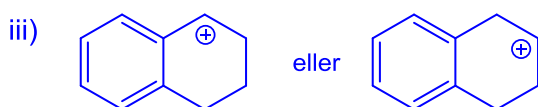
9a (4p) Angi hvilken struktur som er den mest stabile i hvert av parene under. Svarene skal begrunnes.



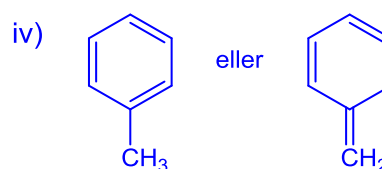
Mest stabil. Kan innta konformasjon med alle substituentene ekvatorialt.



Mest stabil. Minst steriske spenninger (gauche interaksjoner).

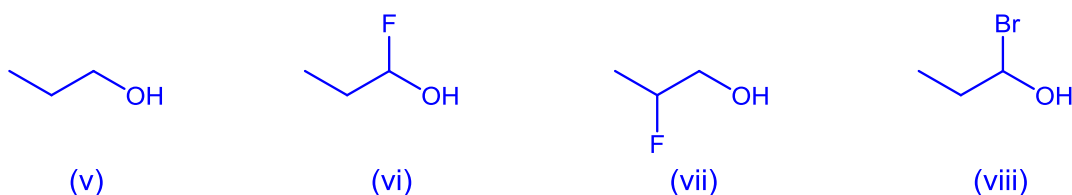


Mest stabil. Ladningen kan stabiliseres ved resonans inn på benzenringen.



Mest stabil. Aromatisk.

9b (2p) Angi hvilken forbindelse som er den sureste, og hvilken som er den minst sure, av de fire alkoholene (v)-(viii). Svarene skal begrunnes.



Surest. Korresponderende base (anion) stabiliseres av elektronegativt F like ved.

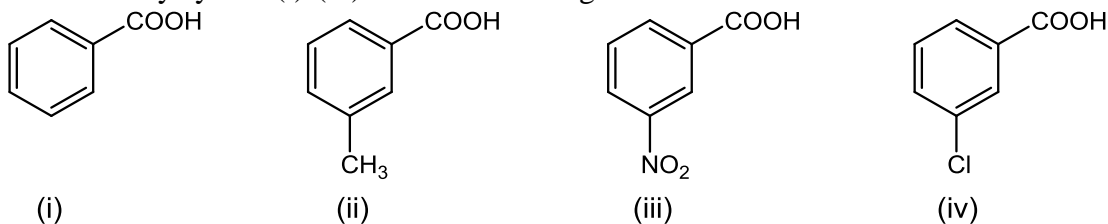
(mindre effekt av Br enn F p.g.a. at Br er mindre elektronegativt)

Minst surt. Ingen elektronegativ gruppe som kan stabilisere korresponderende base (anion).

(mindre effekt når F er lengre borte fra OH)

Oppgave 10 (4p)

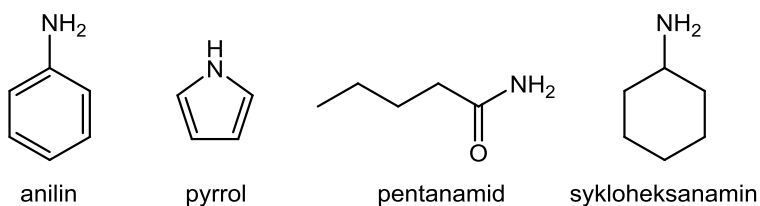
10a (2p) Angi hvilken forbindelse som er den sureste, og hvilken som er den minst sure, av de fire karboksylsyrene (i)-(iv). Svarene skal begrunnes.



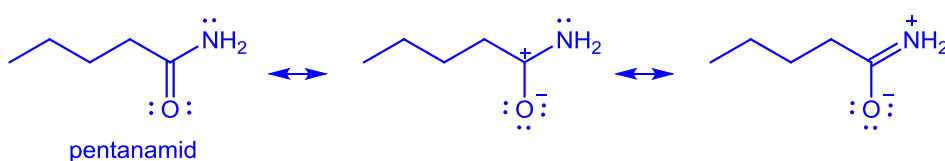
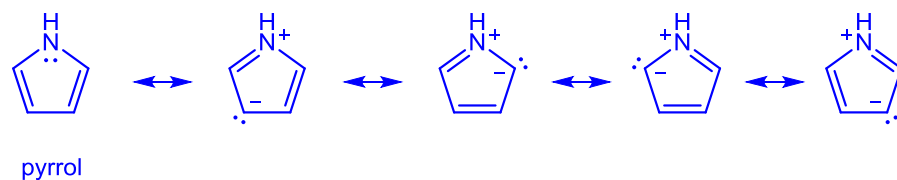
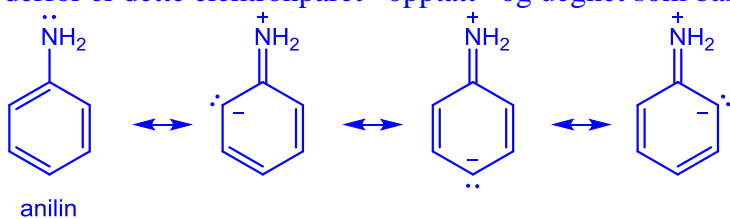
(iii) er surest. NO₂-gruppen er kraftig elektrontiltrekkende. Syrestyrken øker fordi syras korresponderende base (anion) vil stabiliseres av denne gruppen.

(ii) er minst sur. CH₃-gruppen er elektrondonerende. Syrestyrken avtar fordi syras korresponderende base (anion) vil destabiliseres av denne gruppen.

10b (2p) Forklar ved bruk av resonansstrukturer hvorfor anilin, pyrrol og pentanamid er mye svakere baser enn sykloheksylamin.

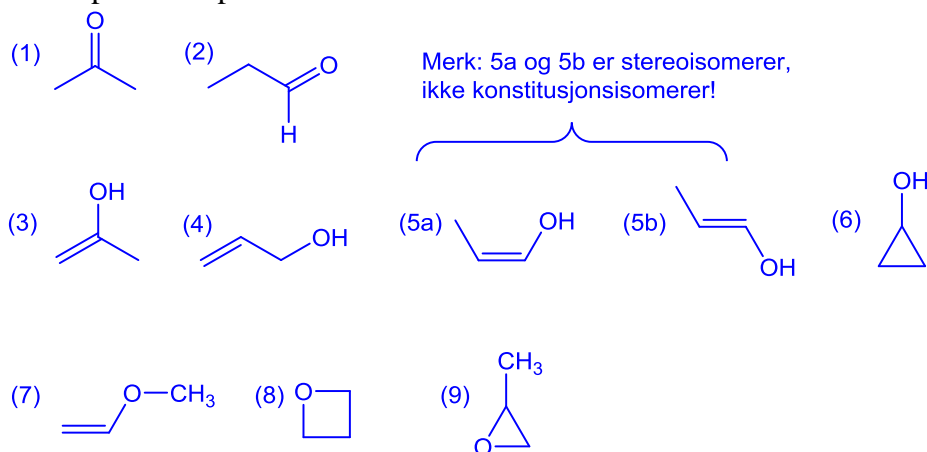


Det basiske (ledige) elektronparet på N-atomet i sykloheksanamin kan ikke delokaliseres ved resonans og er derfor fullt tilgjengelig for å opptre som base. I de andre forbindelsene er N-elektronparet delokalisert til andre posisjoner ved resonans; elektronparet er dermed mindre tilgjengelig som base, og forbindelsene blir mindre sterke baser enn sykloheksanamin. Det bør også nevnes at pyrrol er aromatisk; N-elektronparet er en del av aromatstrukturen og derfor er dette elektronparet «opptatt» og uegnet som base.



Oppgave 11 (5p)

11 (5p: 3p for strukturer, 2 identifisering) Tegn alle konstitusjonsisomerer som svarer til molekylformelen C_3H_6O . Forklar kort hvordan du kan skille mellom disse ved bruk av IR og NMR-spektroskopi.



Det finnes hele 9 konstitusjonsisomerer, (1)-(9).

- (1) og (2) viser begge et skarpt IR-signal ved ca. 1700 cm^{-1} (karbonyl). (1) viser kun en singlett i ^1H NMR; (2) viser tre signaler hvorav en distinkt (aldehyd) triplett ved kjemisk skift ca. 10. (3)-(6) viser alle et bredt IR-signal ved ca. 3400 cm^{-1} (OH). (3), (5), (6) viser 4 signaler i NMR. Metylgruppen (3H) vil være singlett for (3) men dublett for (5a) og (5b). (4) vil vise 5 NMR-signaler, 1:1:1:1:2 intensitet. (7)-(9) viser ikke de distinkte OH eller karbonyl i IR. (7) har 4 NMR signaler (1:1:1:3) hvorav en distinkt singlett (3H) ved ca. 4 for OCH_3 -gruppen. (8) vil ha 2 NMR-signaler (2:4 intensitet). (9) vil ha 5 NMR-signaler (1:1:1:3) hvorav en dublett (3H) for CH_3 -gruppen.

Oppgave 12 (5p)

12 (5p) Gi entydige IUPAC-navn på forbindelsene A-E.

(1R,6S)-6-metylsykhloheks-2-en-1-amin
evt.

(3R,4S)-3-amino-4-metylsykhloheksen

