

UNIVERSITETET I OSLO

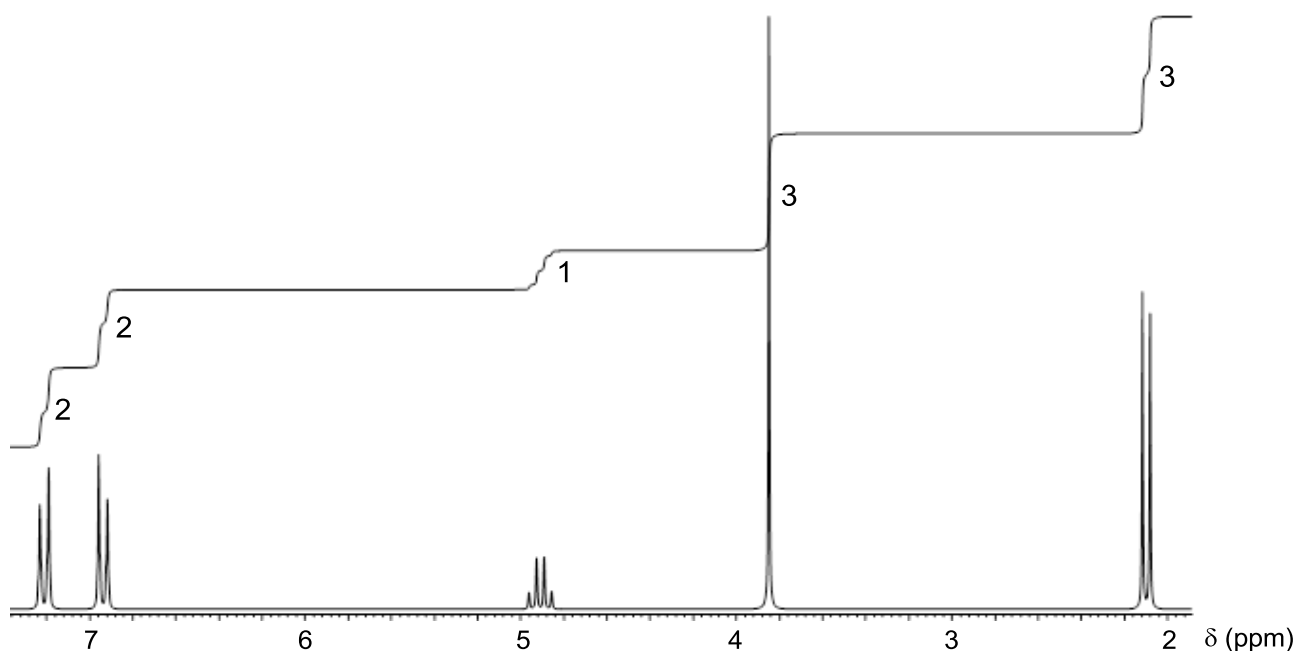
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i:	KJM 1110 – Organisk kjemi I
Eksamensdag:	10. juni 2011
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 aromatisk forbindelse med bruttoformel $C_9H_{11}BrO$ har 1H NMR-spekteret som er vist nedenfor. Foreslå en mulig struktur til forbindelsen. Grunngi svaret ved å vise hvordan den foreslåtte strukturen er i overensstemmelse med alle spektroskopiske data.



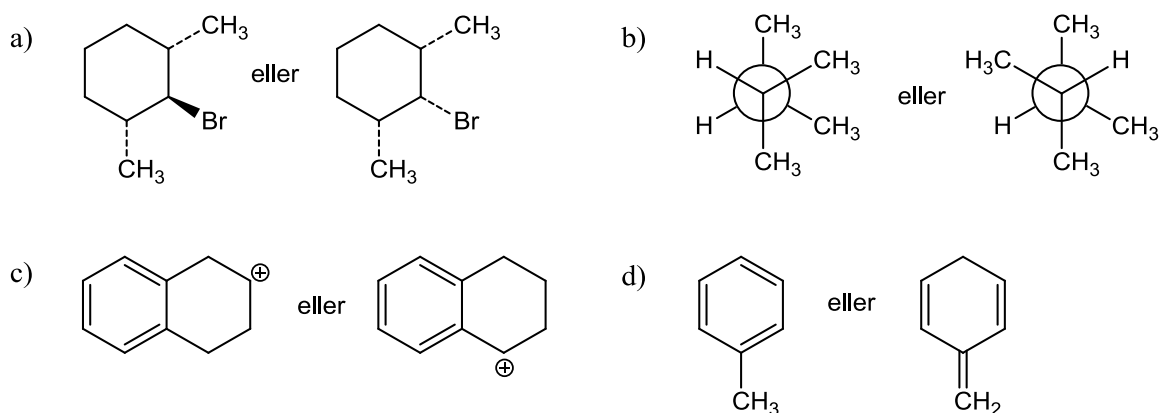
Oppgave 2

Et aromatisk hydrokarbon **A** ($C_{12}H_{16}$) gir to produkter, **B** og **C**, ved behandling med ozon (O_3) etterfulgt av Zn i eddiksyre. Forbindelsen **B** ($C_9H_{10}O$) har en sterk IR-absorpsjon ved 1690 cm^{-1} . Verken **B** eller **C** oksideres når de behandles med CrO_3/H_2SO_4 . Når forbindelsen **B** behandles med Grignard-reagenset CH_3MgBr , etterfulgt av opparbeiding i surt vandig miljø, dannes et racemat av en kiral forbindelse **D** som viser en bred IR-absorpsjon ved ca. 3500 cm^{-1} .

Foreslå strukturer for forbindelsene **A**, **B**, **C** og **D** som er i overensstemmelse med de opplysningene som er gitt.

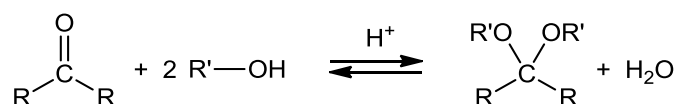
Oppgave 3

Angi hvilken struktur som er den mest stabile i hvert av parene under. Svarene skal begrunnes.



Oppgave 4

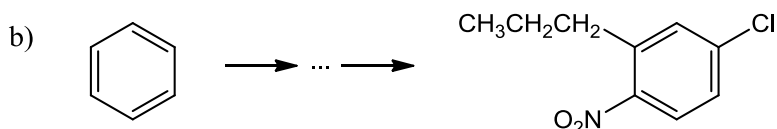
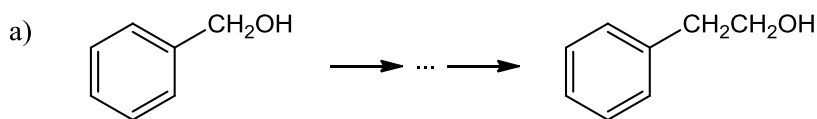
Nedenstående reaksjonsligning viser dannelsen av et acetal fra et keton og en alkohol. Denne reaksjonen er en likevektsreaksjon som katalyseres av syre.



- Foreslå minst tre metoder som kan benyttes for å forskyve denne likevekten mot høyre.
- Vis mekanismen for den syrekatalyserte dannelsen av ketalet. Bruk elektronparforskyvningspiler, og vis klart funksjonen til syrekatalysatoren.

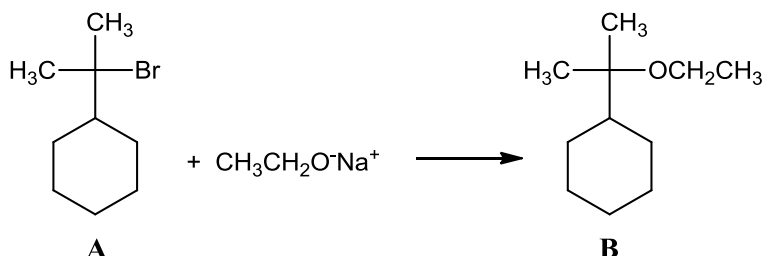
Oppgave 5

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



Oppgave 6

En mastergradsstudent ønsket å lage eteren **B** ved hjelp av en Williamson etersyntese, som vist i reaksjonsligningen nedenfor.



Studenten lot 41,0 g av bromidet **A** reagere med et lite overskudd av $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ i etanol. Reaksjonsblandingen ble opparbeidet, og rensing av produktet fra reaksjonen ved hjelp av destillasjon førte til isolasjon av 16,6 g av en fargeløs væske. Undersøkelse av dette hovedproduktet ved hjelp av NMR-spektroskopi viste at det *ikke* var det ønskete produktet **B**, men at det i stedet var et hydrokarbon **C** som har molekylformel C_9H_{16} .

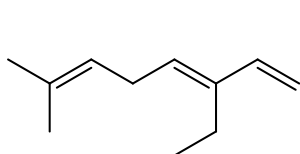
- Hva er en sannsynlig struktur av det isolerte hovedproduktet?
- Forklar hvorfor den planlagte syntesen ikke ga det ønskede produktet, og foreslå – med begrunnelse – en bedre synteserute for **B** fra andre utgangsstoffer. (Ingen av utgangsstoffene skal ha mer enn 9 C-atomer).
- Hva var utbyttet (i %) av det isolerte produktet **C**, basert på mengde **A** som ble benyttet?

Atommasser som kan være til nytte i utregningene:

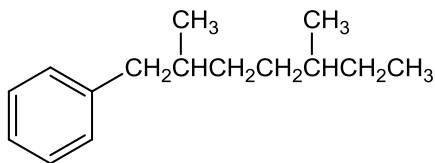
H (1,01), C (12,01), O (16,00), Na (22,99), Br (79,90).

Oppgave 7

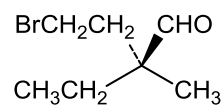
Gi entydige IUPAC-navn på forbindelsene A-E.



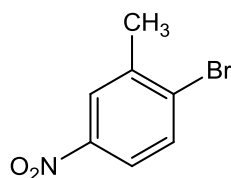
A



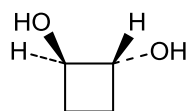
B



C



D

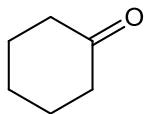


E

Oppgave 8

Angi hva som blir hovedproduktet i hver av reaksjons-sekvensene a)-c) nedenfor.

a)

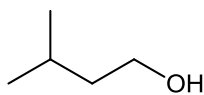


1. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2^-$, THF
2. BH_3 , THF
3. H_2O_2 , NaOH

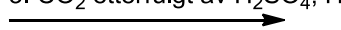


?

b)

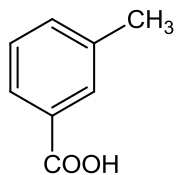


1. PBr_3
2. Mg, eter
3. CO_2 etterfulgt av H_2SO_4 , H_2O

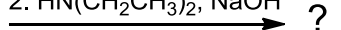


?

c)


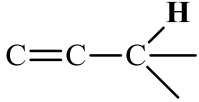
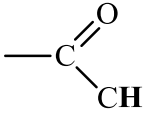

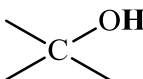
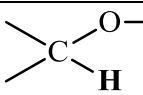
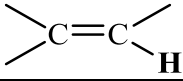
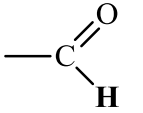
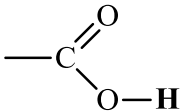


1. SOCl_2
2. $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, NaOH



?

¹H 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 (δ)
Referanse	Si(CH ₃) ₄	0,0
Alkyl (primær)	—CH ₃	0,7-1,3
Alkyl (sekundær)	—CH ₂ —	1,2-1,6
Alkyl (tertiær)		1,4-1,8
Allylisk		1,6-2,2
Metylketon		2,0-2,4
Aromatisk metyl	Aryl—CH ₃	2,4-2,7
Alkynyl	—C≡C—H	2,5-3,0
Alkylhalid	 —Halogen	2,5-4,0
Alkohol		2,5-5,0
Alkohol, eter		3,3-4,5
Vinylisk		4,5-6,5
Aromatisk	Aryl—H	6,5-8,0
Aldehyd		9,7-10,0
Karboksylsyre		11,0-12,0

Spektroskopiske data – omtrentlige IR-absorpsjoner.

Funksjonell gruppe / bindingstype	Absorpsjon cm^{-1}
$\text{sp}^3 \text{C-H}$	2850-2960
$\text{sp}^2 \text{C-H}$	3020-3100
sp C-H	3300
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 C=O	1670-1780 (sterk)

Periodesystemet

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 106												

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr