

## **Svarsförslag till**

# **Skrivning i oorganisk och organisk kemi för K2 och Bt3, KOK080**

Tid: Lördagen den 10 mars 2007, 14<sup>00</sup> - 18<sup>00</sup>.

Plats: V

Lärare: Jerker Mårtensson, tel. 0768 881149

Hjälpmedel: Molekylmodeller.

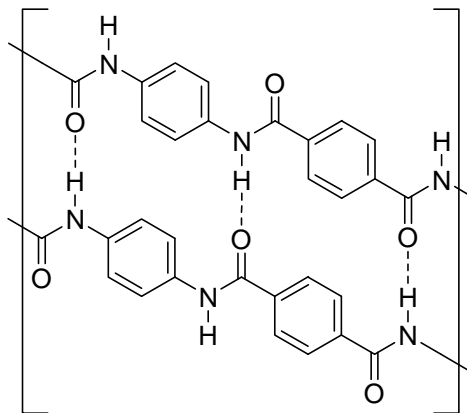
Skrivningen omfattar kapitel 16 i *Chemical Principles: The Quest for Insight*, 2:a upplagan, W. H. Freeman and Company, New York, 2002, P. W. Atkins och L. L. Jones. och kapitlen 8.6-8.14, 9.1-9, 9.10, 9.12-15, 10-12 13.2-3, 16-19 och Special Topic I i boken *Organic Chemistry*, 7:e upplagan, John Wiley & Sons, Inc., 2000, T. W. G. Solomons och Craig Fryhle eller motsvarande böcker samt laborations- och föreläsningmaterial.

Skrivningen omfattar totalt 80 poäng. För godkänt krävs 40 poäng. Slutbetyg 4 respektive 5 kan erhållas på två sätt: (1) betyg 4 (53 poäng eller mer) eller 5 (66 poäng eller mer) erhålles på den skriftliga tentamen eller (2) betyg 3 eller 4 erhålles på tentamen men höjs till slutbetyg 4 respektive 5 genom att i en **diskussion** med någon av kursens lärare visa att du har fördjupat dina kunskaper inom ett specialområde. För vidare information se kurs-PM.

**OBS! Frågorna är EJ ordnade efter svårighetsgrad. Läs därför igenom HELA skrivningen innan du börjar svara!**

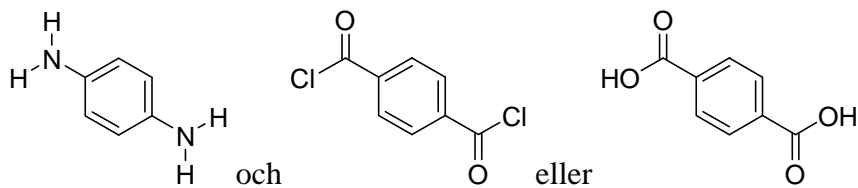
**Lycka till!**

1. Kevlar är en mycket stark polymer vilket till en viss del beror på vätebindningarna mellan polymerkedjorna enligt figuren nedan.

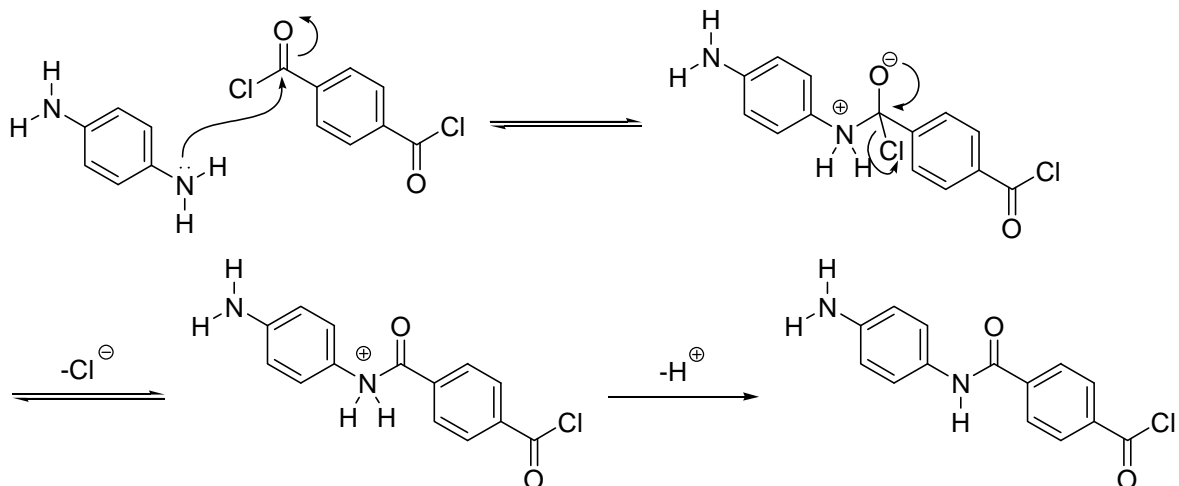


**Kevlar**

- a. Föreslå lämpliga startmaterial för syntes av Kevlar. (2 p)

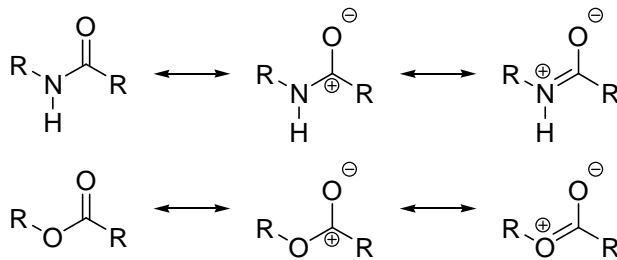


- b. Visa med tydliga figurer mekanismen för bildandet av Kevlar utifrån de startmaterial du valt. (3 p)



- c. Kevlar tål mer aggresiva miljöer (sura eller basiska, hydrolyserande miljöer) än vad motsvarande polyester gör. Förklara varför? (3 p)

I.



Amider reagerar långsammare med nukleofiler på grund av det något mindre elektronunderskotte på karbonylkolet. Detta beror på att den tredje resonansformen ger ett relativt sett större bidrag för amider jämfört med för motsvarande estrar. Bidraget från den andra resonansstrukturen blir därför relativt sett mindre.

II. Vätebindningsmöjligheter.

8 p

2. Du ska analysera en okänd vattenlösning som du vet innehåller ett antal olika metalljoner. Eftersom du befinner dig på ett litet företag i Gnosjö utan avancerad analysutrustning bestämmer du dig för att analysera provet själv. Du kommer givetvis ihåg laborationskursen Oorganisk och organisk kemi vid Chalmers så det bör inte vara något problem (Delar av laborationskompendiet bifogas sist i tentamenstesen).

Du överför ca 1 ml till ett provrör och droppar i 0.1 M saltsyra. Omedelbart bildas en vit fällning. Du centrifugerar ner fällningen och överför lösningen till ett nytt provrör. Ingen fällning bildas när du droppar i några droppar saltsyra till lösningen. Fällningen som finns kvar i det första provröret löser sig lätt i 5 M ammoniak.

- a. Vilken metall har du identifierat? (2 p)

*Silver.  $\text{AgCl}$  faller ut vid tillsats av saltsyra som löser sig i ammoniak och bildar ett  $\text{Ag(I)}$ -amminkomplex.*

- b. Varför tillsätter man ytterligare några droppar saltsyra till lösningen ovan efter att lösningen skilts från fällningen? (2 p)

*För att kontrollera att utfällningen var fullständig. Om det finns silver kvar i lösningen kommer detta att störa den fortsatta analysen.*

Lösningen ovan surgör du och justerar pH till 0.5. Därefter bubblar du  $H_2S$  genom lösningen. Den första fällningen som bildas är gul men sedan blir det bara svartare och svartare. Du centrifugerar och överför lösningen till ett nytt provrör. Tillsats av ytterligare svavelväte till lösningen ger ingen fällning. Fällningen löser du upp i 5 M salpetersyra varvid en gul fällning bildas på botten vid kokningen. Denna fällning består av svavel och centrifugeras bort. Till lösning tillsätts 5 M ammoniaklösning. Lösningen blir då vackert blåfärgad.

c. Vilka två metaller kan du nu identifiera? (4 p)

*Kadmium och koppar.  $CdS$  är kraftigt gul och syns normalt när den bildas, innan  $CuS$  börjar falla ut. Den gula fällningen som bildas vid tillsatsen av salpetersyra är svavel.*

*Kopparamminkomplex är vackert blåfärgade medan kadmiumamminkomplexet är färglöst.*

d. Ovan har du identifierat tre metaller som bildar amminkomplex. Varför

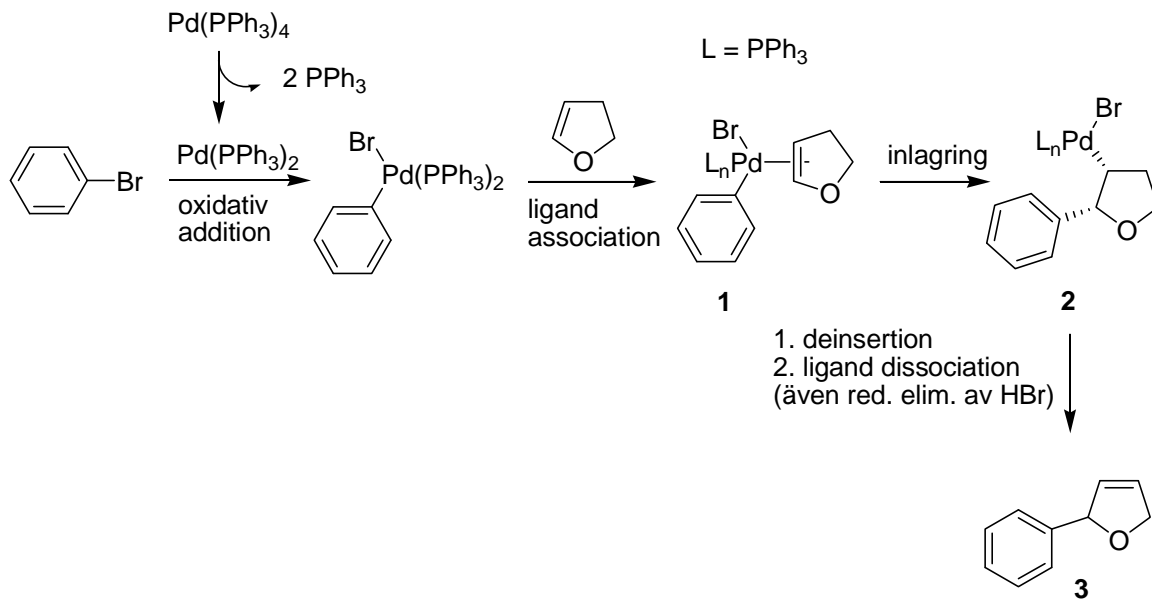
är en kraftigt blåfärgad medan de andra är färglösa? Visa med tydlig figure. (4 p)

*$Ag(I)$  och  $Cd(II)$  är båda  $d10$  medan  $Cu(II)$  är  $d9$ . Eftersom färger ofta uppkommer när elektroner hoppar mellan olika  $d$ -orbitalenergier kommer joner med fulla  $d$ -elektronorbitaler inte att uppvisa färg.*

12 p

3. Alkener har många användningsområden både i organisk och metallorganisk kemi.

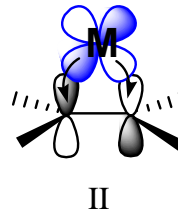
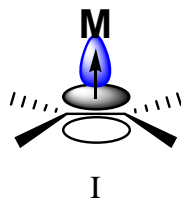
a. Reaktionen mellan en alken och ett palladiumkomplex visas nedan. Ange vilket mekanismtyp det är frågan om i varje delsteg (omvandling av  $Pd(PPh_3)_4$  till  $Pd(PPh_3)_2$  behöver ej tas med). (4 p)



- b. Förklara generellt hur bindningen mellan en alken och en metall ser ut i ett metallorganiskt komplex (t.ex. av typen **1**). Visa vilka orbitaler på metallen respektive alkenliganden som bidrar till bindningen. (3 p)

I. *Liganden donerar elektroner från en fylld  $\pi$ -orbital till en tom orbital (s, p, d eller hybrid) hos metallen.*

II. *Back-donation: Metallen donerar tillbaka elektroner från en fylld orbital till ligandens  $\pi^*$  orbital.*

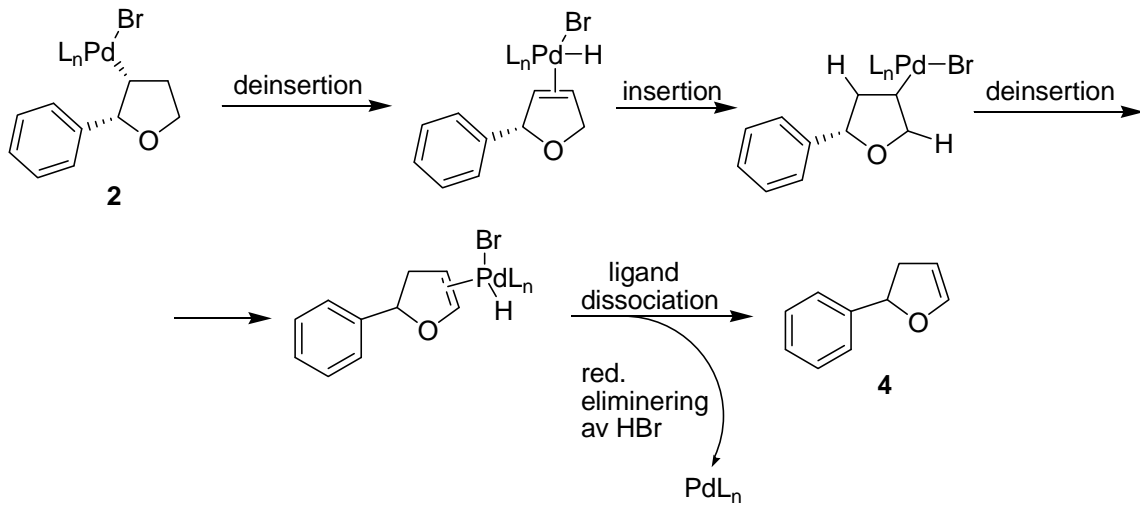


- c. Hur många fosfinligander (L = PPh<sub>3</sub>) behöver palladium i komplexen **1** och **2** ha för att bli koordinativt mättade (dvs. uppfylla 18-elektronregeln)? (2 p)

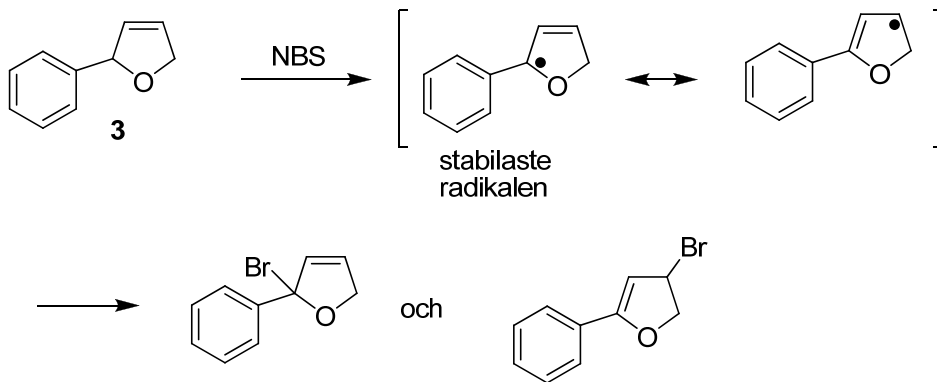
*Komplex 1: Pd(II) komplex,  $10 - 2 + (3 \cdot 2) + (n \cdot 2) = 18$  ger  $n = 2$ , dvs. 2 PPh<sub>3</sub> ligander.*

*Komplex 2: Pd(II) komplex,  $10 - 2 + (2 \cdot 2) + (n \cdot 2) = 18$  ger  $n = 3$ , dvs. 3 PPh<sub>3</sub> ligander.*

- d. I samma reaktion erhöles även alken **4**. Förklara med hjälp av mekanismer hur denna kan ha bildats. (2 p)

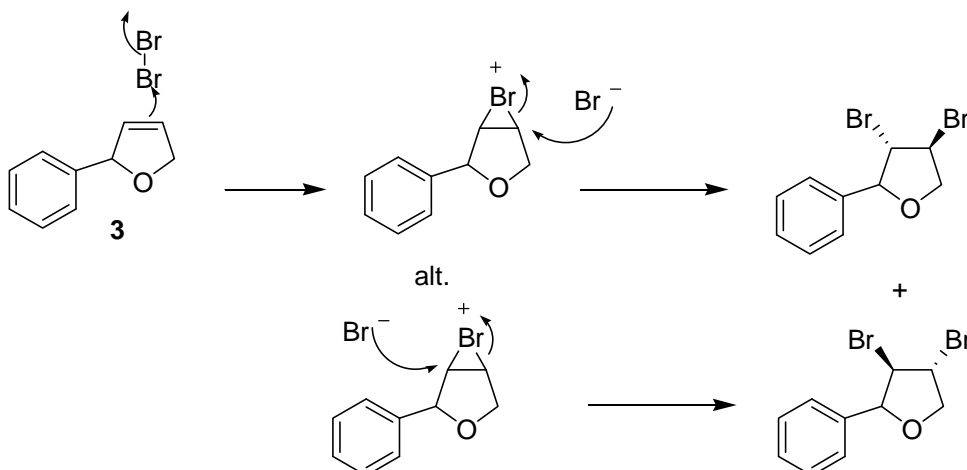


e. Vad bildas om **3** behandlas med N-bromosuccinimid (2 produkter)? (2 p)

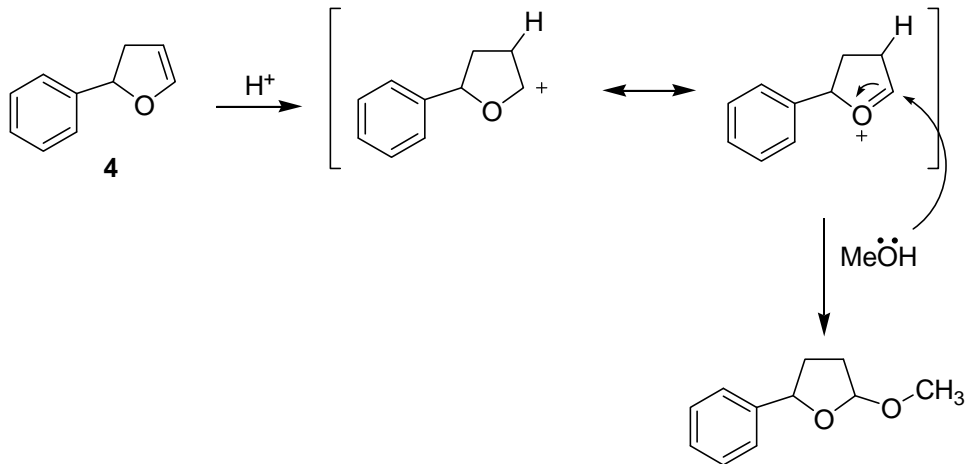


Väteabstraktion skulle även kunna ske på den andra allyliska positionen, men denna radikal är mindre stabil än den som hamnar bredvid Ph (och stabiliseras av den aromatiska gruppen).

f. Vad bildas om **3** istället behandlas med Br<sub>2</sub>? Visa med mekanismer hur denna reaktion sker. Kan fler än en isomer bildas? (3 p)



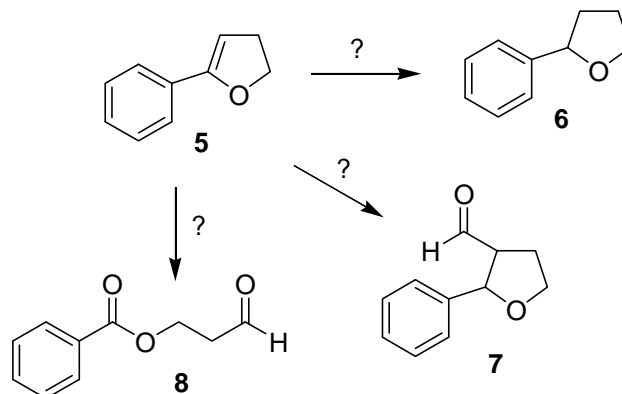
g. Vilken produkt erhålles om **4** behandlas med syra ( $H^+$ ) och metanol? (2 p)



En isomer till **3** och **4**, nämligen **5**, användes i några andra reaktioner (se bild nedan).

18 p

4.



a. Hur kan **5** omvandlas till **6**. (2 p)

*t.ex. Pd/H<sub>2</sub>*

b. Hur kan **5** omvandlas till **7** i ett steg? (2 p)

*via hydroformylering med CO/H<sub>2</sub>/Co eller Rh-kat.*

c. Hur kan **5** omvandlas till **8** (två steg med en intermediär)? (2 p)

*1) O<sub>3</sub>, 2) t.ex. Zn/SMe<sub>2</sub>*

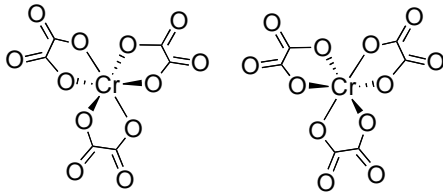




d. Vilken koordinationsgeometri har  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . (2 p)

*oktaeder*

e.  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  existerar i isomera former, rita dessa och tala om vilka slags isomerer de är. (4p)



*dessa är enantiomerer*

f. Hur många *d*-elektroner har detta komplex? (2 p)

*3*

g. Är det diamagnetiskt eller paramagnetiskt och i så fall hur många oparade elektroner finns det? (2 p)

*Paramagnetiskt, 3 oparade.*

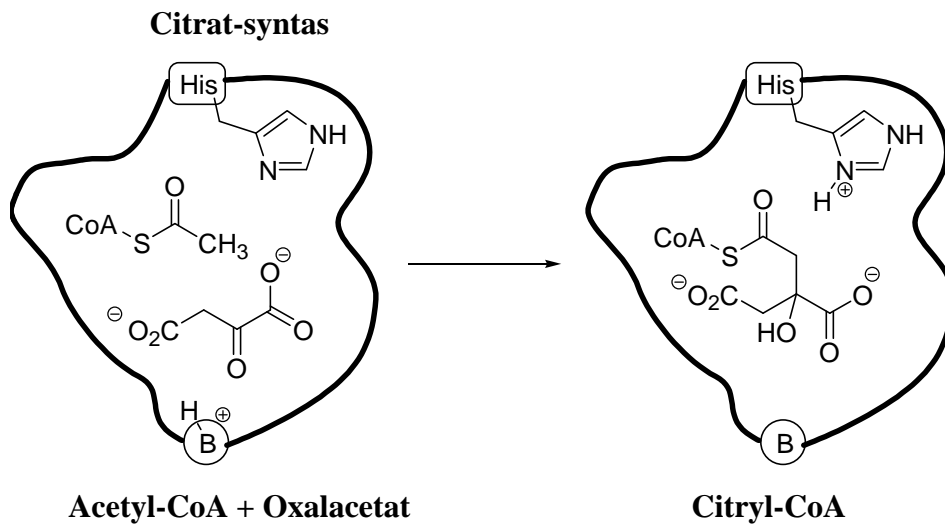
h. Detta komplex uppfyller inte 18-e regeln. I vilken typ av orbitaler (bindande, antibindande, icke-bindande) skulle dessa "saknade" elektroner placeras? (2 p)

*Komplexet har 15 elektroner, de som fattas skulle hamna i icke-bindande orbitaler.*

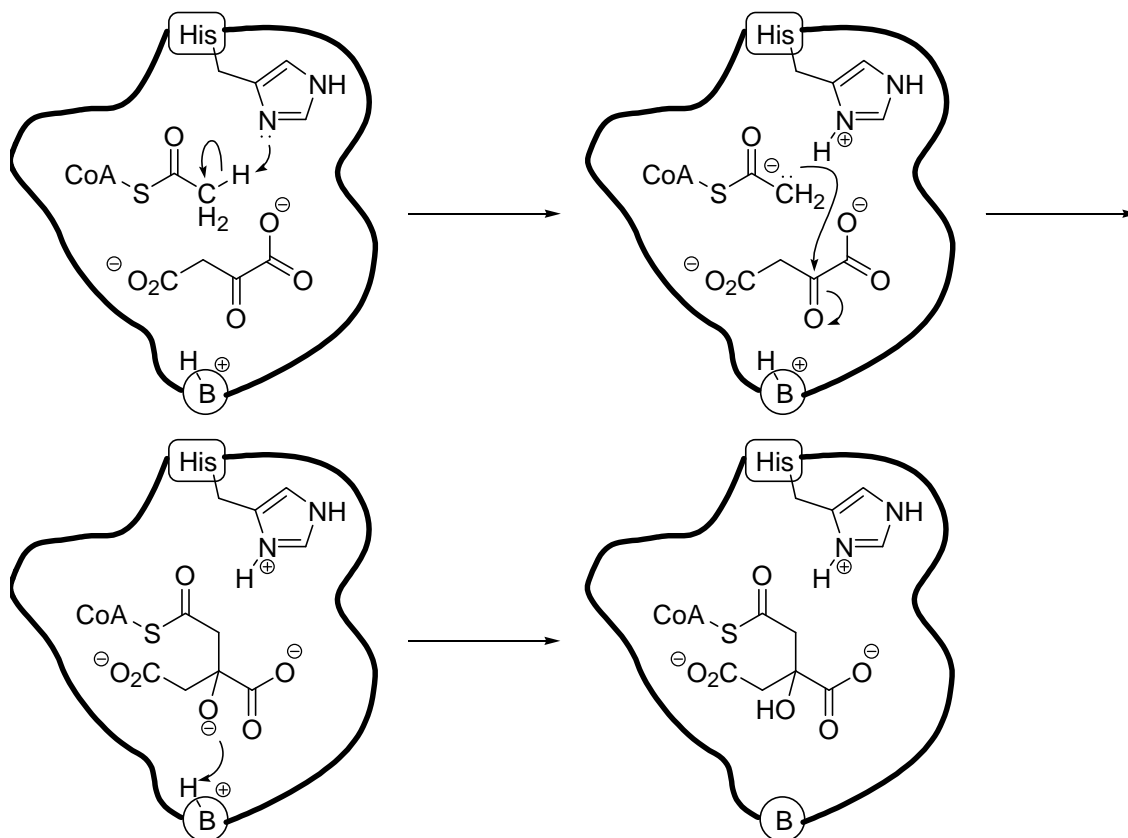
i. Motivera varför detta komplex är stabilt trots att 18-e regeln inte följs. (2p)

*Därför att de elektroner som fattas skulle hamna i icke-bindande orbitaler och alltså varken göra till eller ifrån för bindingen och därmed stabiliteten för föreningen.*

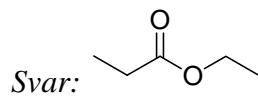
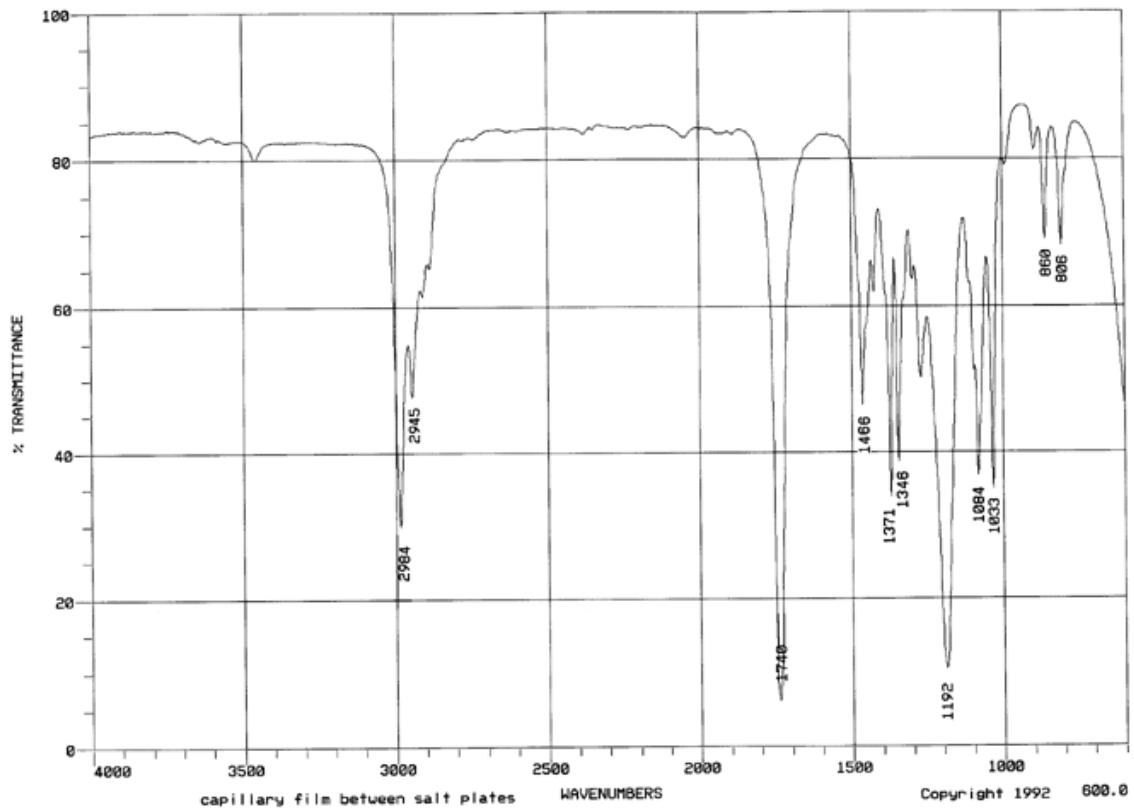
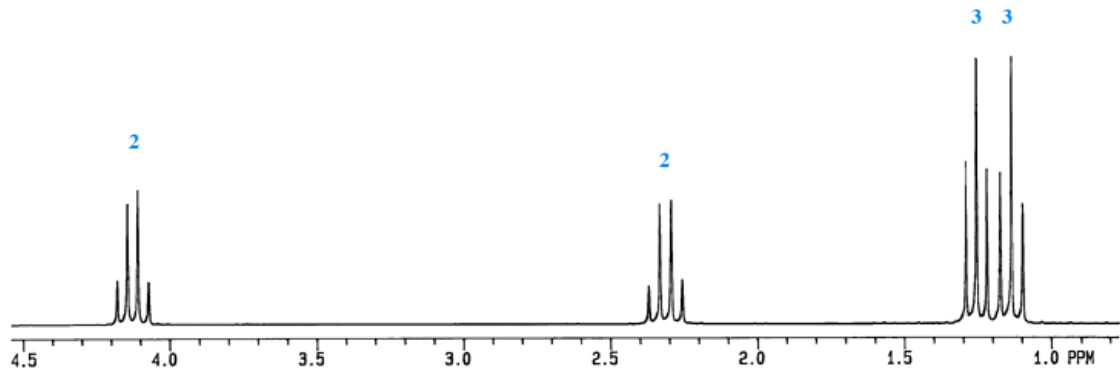
6. Citryl-CoA bildas med enzymkatalys från acetyl-CoA och oxalacetat Enligt nedanstående figur:



Visa mekanismen för den enzymkatalyserade reaktionen. (4 p)



7. En substans med molmassan 102 uppvisar följande  $^1\text{H}$  NMR och IR spectra. Hur ser molekylen ut? Motivera hur du kom fram till strukturen.



Approximativa kemiska skift ( $\delta$ ) för proton relativt tetrametylsilan (TMS)

Typ av proton	$\delta$ (ppm)	Typ av proton	$\delta$ (ppm)
C-CH <sub>3</sub>	0,85-0,95	-O-CH <sub>3</sub>	3,5-3,8*
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	1,20-1,35	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	9,5-9,7
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	1,40-1,65	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,1-2,6*
C=C-CH <sub>3</sub>	1,6-1,9*	R-OH	0,5-5,5
Ar-CH <sub>3</sub>	2,2-2,5*	Ar-OH	4-8
C=CH <sub>2</sub>	4,6-5,0	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	10-13
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	5,2-5,7	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{F}-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	4,3-4,4
Ar-H	6,6-8,0	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	3,6-3,8
C $\equiv$ C-H	2,4-2,7	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	5,8-5,9
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagup \end{array}$	2,1-3,0*	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Br}-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	3,4-3,6
		$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{I}-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	3,1-3,3

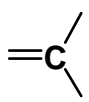
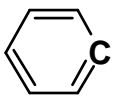
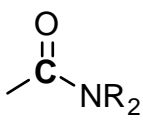
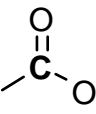
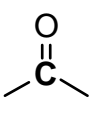
H. Hart, *Organic Chemistry, A Short Course*, eighth edition, Houghton Mifflin, 1991.

\* Beräkning av motsvarande skift för -CH<sub>2</sub>- och -CH- istället för -CH<sub>3</sub>:

-CH<sub>2</sub>-: Skiftintervallet för given -CH<sub>3</sub> + 0.40 ppm.

-CH-: Skiftintervallet för given -CH<sub>3</sub> + 0.70 ppm.

**Approximativa kemiska skift ( $\delta$ ) för kol-13 relativt tetrametylsilan (TMS)**

Typ av kol	$\delta$ (ppm)
1° alkyl, RCH <sub>3</sub>	0-40
2° alkyl, R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	20-45
3° alkyl, R <sub>3</sub> CH	30-60
4° alkyl, R <sub>4</sub> C	35-70
Alken, 	100-170
Aryl, 	100-170
Alkyn, $\equiv\text{C}-$	60-90
Alkylhalid eller alkylamin, R <sub>3</sub> C-X där X = Cl, Br eller NR <sub>2</sub>	10-65
Alkoholer eller etrar, R <sub>3</sub> C-O	50-90
Nitriler, $\text{N}\equiv\text{C}-$	120-130
Amider, 	150-180
Karboxylsyror eller estrar, 	160-185
Aldehyder eller ketoner, 	182-215

T. W. Graham Solomons, *Organic Chemistry*, Sixth edition, Wiley, 1996.

George H. Schmid, *Organic Chemistry*, First edition, Mosby, 1996.

**Karakteristiska absorptionsfrekvenser i det infraröda för olika funktionella grupper**

Grupp	Frekvensområde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensitet
<b>A. Alkyl</b>		
C-H (sträck)	2853-2962	(m-s)
Isopropyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1380-1385	(s)
	och 1365-1370	(s)
<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1385-1395	(m)
	~1365	(s)
<b>B. Alken</b>		
C-H (sträck)	3010-3095	(m)
C=C (sträck)	1620-1680	(v)
R-CH=CH <sub>2</sub> (ut-ur-plan C-H böjning)	985-1000	(s)
	och 905-920	(s)
R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> (ut-ur-plan C-H böjning)	880-900	(s)
<i>cis</i> -R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> (ut-ur-plan C-H böjning)	675-730	(s)
<i>trans</i> -R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> (ut-ur-plan C-H böjning)	960-975	(s)
<b>C. Alkyn</b>		
$\equiv\text{C}-\text{H}$ (sträck)	~3300	(s)
$\text{C}\equiv\text{C}$ (sträck)	2100-2260	(v)
<b>D. Aromat</b>		
Ar-H (sträck)	~3030	(v)
Aromatisk substitutionstyp (ut-ur-plan C-H böjning)		
Monosubstituerad	690-710	(mycket s)
	och 730-770	(mycket s)
<i>o</i> -Disubstituerad	735-770	(s)
<i>m</i> -Disubstituerad	680-725	(s)
	och 750-810	(mycket s)
<i>p</i> -Disubstituerad	800-840	(mycket s)
<b>E. Alkohol, Fenoler och Karboxylsyror</b>		
O-H (sträck)		
Alkohol, fenoler (utspädd lösning)	3590-3650	(skarp, v)
Alkohol, fenoler (vätebundna, ej utspädd lösning)	3200-3550	(bred, s)
Karboxylsyror (vätebundna, ej utspädd lösning)	2500-3000	(bred, v)
<b>F. Aldehyder, Keton, Estrar, Karboxylsyror och Amider</b>		
C=O (sträck)	1630-1780	(s)
Aldehyder	1690-1740	(s)
Keton	1680-1750	(s)
Estrar	1735-1750	(s)
Karboxylsyror	1710-1780	(s)
Amider	1630-1690	(s)
<b>G. Aminer</b>		
N-H	3300-3500	(m)
<b>H. Nitriler</b>		
$\text{C}\equiv\text{N}$	2220-2260	(m)

T. W. Graham Solomons, *Organic Chemistry*, Sixth edition, Wiley, 1996.

Förkortningar: s = stark, m = medium, v = variabel.

**Atomvikten för de naturligt förekommande isotoperna hos några vanliga grundämnen i organisk kemi**

Isotop	Naturlig förekomst %	Atomvikt
H		1.00797
$^1\text{H}$	99.985	1.007825
$^2\text{H}$	0.015	2.0140
B		10.811
$^{10}\text{B}$	19.78	10.0129
$^{11}\text{B}$	80.22	11.00931
C		12.01115
$^{12}\text{C}$	98.89	12
$^{13}\text{C}$	1.11	13.00335
N		14.0067
$^{14}\text{N}$	99.63	14.0037
$^{15}\text{N}$	0.37	15.00011
O		15.9994
$^{16}\text{O}$	99.759	15.99491
$^{17}\text{O}$	0.037	16.99913
$^{18}\text{O}$	0.204	17.99916
F		18.9984
$^{19}\text{F}$	100	18.9984
S		32.064
$^{32}\text{S}$	95.0	31.97207
$^{33}\text{S}$	0.76	32.97146
$^{34}\text{S}$	4.22	33.96786
$^{36}\text{S}$	0.014	35.96709
Cl		35.453
$^{35}\text{Cl}$	75.53	34.96885
$^{37}\text{Cl}$	24.47	36.96590
Br		79.909
$^{79}\text{Br}$	50.54	78.9183
$^{81}\text{Br}$	49.46	80.9163
I		126.9044
$^{127}\text{I}$	100	126.9044

# Periodiska systemet

I																		III										IV					V					VI					VII					0
1	1																	5	6	7	8	9											2															
1	H																	B	C	N	O	F											He															
2	3	4															10.8	12	14	16	19											4																
2	Li	Be															13	14	15	16	17	18											10															
3	6.9	9.0															27	28.1	31	32.1	35.5	39.9											16															
3	11	12															Al	Si	P	S	Cl	Ar											18															
3	Na	Mg															27	28.1	31	32.1	35.5	39.9											39.9															
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36											36																			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											78.9																			
4	39.1	40.1	45	47.9	50.9	52	54.9	55.9	58.9	58.7	63.5	65.4	69.7	72.6	74.9	79	79.9	83.8											83.8																			
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54											132.9																			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											131.3																			
5	85.5	87.6	88.9	91.2	92.9	95.9	(99)	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.0	110.7	121.0	127.6	126.9	131.3											131.3																			
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86											137																			
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											137																			
6	132.9	137	138.9	178.5	180.9	183.9	186.2	190.2	192.2	195.1	197	200.6	204.4	207.2	209	(210)	(210)	(222)											137																			
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109																					226																		
7	Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	108	109																					226																		
7	(223)	226	227	(259)	(260)	(263)	(262)	(265)	(266)																					226																		
Lanthanide # Series	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71											175																							
Lanthanide # Series	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu											175																							
Lanthanide # Series	140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	162	167.2	167.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175											175																							
Actinide # Series	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103											260																							
Actinide # Series	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr											260																							
Actinide # Series	232.0	231.0	238.0	237.0	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(253)	(260)											260																							



