

## Förslag på svar till skrivningen i oorganisk och organisk kemi för Bt3 och K2, KOK080

Tid: Måndagen den 10 mars 2008, 14<sup>00</sup> - 18<sup>00</sup>.

Plats: M

Lärare: Jerker Mårtensson. Tel: 772 3071, Nina Kann Tel. 772 3070

Hjälpmedel: Molekylmodeller

Skrivningen omfattar kapitel 16 i *Chemical Principles: The Quest for Insight*, 2:a eller 3:e upplagan, W. H. Freeman and Company, New York, 2002 (2005), 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 eller 8:e upplagan, John Wiley & Sons, Inc., 2000 (2004), T. W. G. Solomons och Craig Fryhle eller motsvarande böcker samt laborations- och föreläsningmaterial.

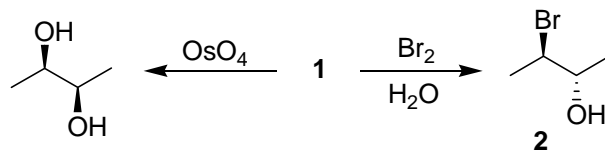
Skrivningen omfattar totalt 80 poäng. För godkänt krävs 40 poäng. Slutbetyg 4 respektive 5 kan erhållas på två sätt: (1) betyg 4 (53 poäng eller mer) eller 5 (66 poäng eller mer) erhålles på den skriftliga tentamen eller (2) betyg 3 eller 4 erhålles på tentamen men höjs till slutbetyg 4 respektive 5 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!**

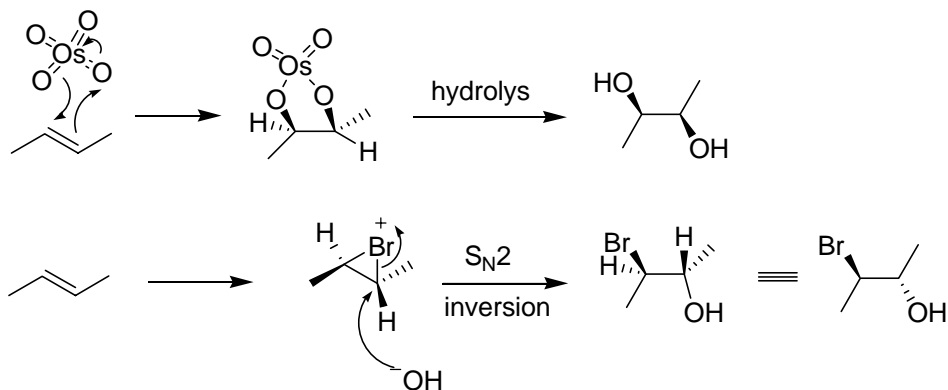
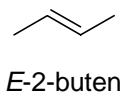
**Lycka till!**

1. Alkener är användbara molekyler i många sammanhang, både som ligander i metallorganiska komplex, som startmaterial i organisk syntes och vid tillverkning av polymerer.

a) Vilken isomer av 2-buten har använts som startmaterial i reaktionerna nedan, *E* eller *Z*? Visa med mekanismer hur reaktionerna går till, och förklara det stereokemiska utfallet i de två reaktionerna. (5 p)

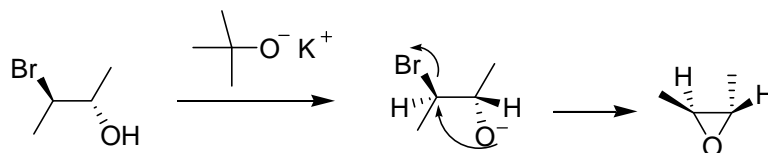


Svar



b) Vad bildas om **2** behandlas med *tert*-BuO<sup>-</sup>K<sup>+</sup> (en steriskt hindrad bas)? Var noga med att visa stereokemin hos produkten. (2 p)

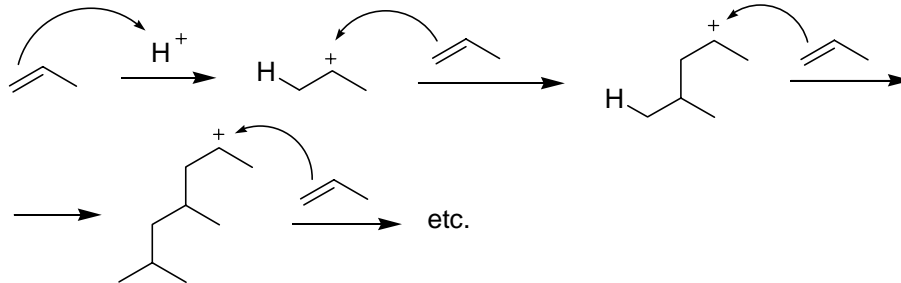
Svar





- f) Propen kan ej polymeriseras via en radikalreaktion. Den kan däremot polymeriseras m.h.a. syra i en så kallad katjonisk polymerisationsreaktion. Visa med mekanismer hur propen kan polymeriseras i närvaro av  $H^+$ . (2 p)

**Svar**



21 p

2. Grilltändare innehåller en piezoelektrisk keram som kallas PZT där bokstäverna står för Pb, Zr och Ti. Den generella kemiska formeln är  $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ . En vanlig sammansättning för PZT är där  $x = 0.52$ . Vid syntesen mortlas stökiometriska mängder av  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  och  $PbO$  samman och därefter pressas en tablett av pulvret som slutligen placeras i en ugn vid  $950\text{ }^\circ\text{C}$  under cirka ett dygn. För att kontrollera resultatet analyserades produkten med pulverdiffraktion.

- a) Du ska framställa 5.00 g PZT med  $x=0.52$ . Beräkna receptet. (2 p)

**Svar**

$$M(\text{PZT: } PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3) = 325.6246 \text{ g/mol} \quad n(\text{PZT}) = 5/325.62 = 0.015255 \text{ mol}$$

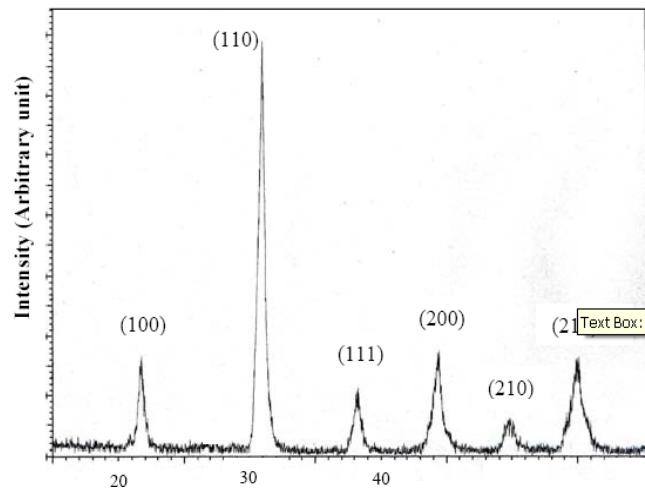
$$M(TiO_2) = 79.90 \text{ g/mol} \quad M(ZrO_2) = 123.22 \text{ g/mol} \quad M(PbO) = 223.20 \text{ g/mol}$$

$$m(PbO) = n(\text{PZT}) * M(PbO) = 3.43 \text{ g}$$

$$m(TiO_2) = n(\text{PZT}) * M(TiO_2) * 0.48 = 0.589 \text{ g}$$

$$m(ZrO_2) = n(\text{PZT}) * M(ZrO_2) * 0.52 = 0.984 \text{ g}$$

- b) Nedan visas pulverspektrat för PZT. Hur kan det användas för att kontrollera att det verkligen är PZT? (3 p)



**Svar**

Jämför med spektra från kända föreningar som finns samlade i en databas.

- c) Vilket/vilka av följande fem påståenden är sanna? (5 p)
1. Den högsta toppen i spekrat ovan gäller för bly
  2. Om toppen (100) vore 5 ggr så hög som toppen (110) skulle det kunna tyda på orienteringseffekter i provet
  3. X-axeln visar Braggvinkeln
  4. Röntgenstrålning sprids av atomkärnorna
  5. Pulverdiffraktion är en utmärkt metod för att studera snabba dynamisk förlopp

**Svar**

2 och 3 är rätt

- 1 fel, alla toppar innehåller information om alla atomer  
4 fel, röntgenstrålning sprids av elektronerna  
5 fel, de långa mättiderna gör att man observerar ett medelvärde över den tid mätningen pågått.



4. Krom(III) är viktigt för sockerbalansen i kroppen och samverkar med insulin genom den lilla krominnehållande polypeptiden kromodulin vars struktur ännu är okänd.
- a) Man vet att krom i kromodulin har tre oparade elektroner, (Jacquamet et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (3), 774 -780, 2003) vilket oxidationstal har då kromjonerna rimligen? (2 p)

**Svar**

Om man gissar på oktaedrisk struktur finns det bara ett vettig alternativ som ger tre oparade elektroner för Cr nämligen Cr(III). Högspin Cr(I) verkar t.ex. inte troligt. Även om man gissar på tetraedisk struktur hamnar man på Cr(III).

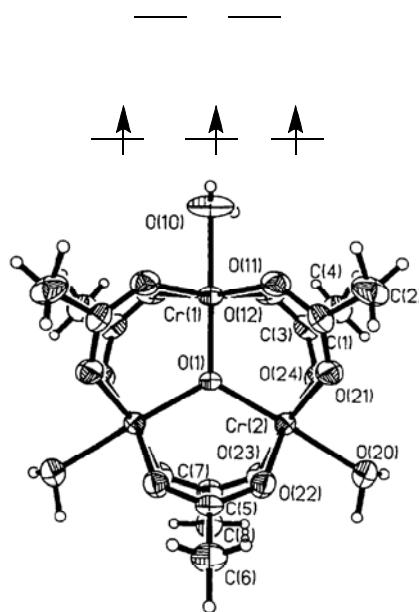
- b) Komplexjonen  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$  överst på nästa sida innehåller tre kromjoner bundna på ett sätt som skulle kunna vara möjligt i kromodulin. Vilket oxidationstal har krom här? (3 p)

**Svar**

Också här blir det Cr(III), eftersom  $-1 \cdot 6 - 2 = 1 + 3 \cdot \text{oxstal}(\text{Cr})$

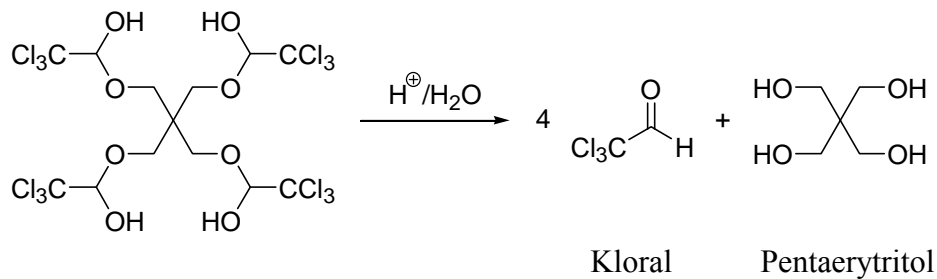
- c) Vilket koordinationsstal har krom i denna jon? (1 p) **Svar 6**
- d) Vilken koordinationsgeometrin har krom i denna jon? (1 p) **Svar** Oktaeder
- e) Placera ut kroms valenselektroner i ett orbitalenergi diagram. (3 p)

**Svar**

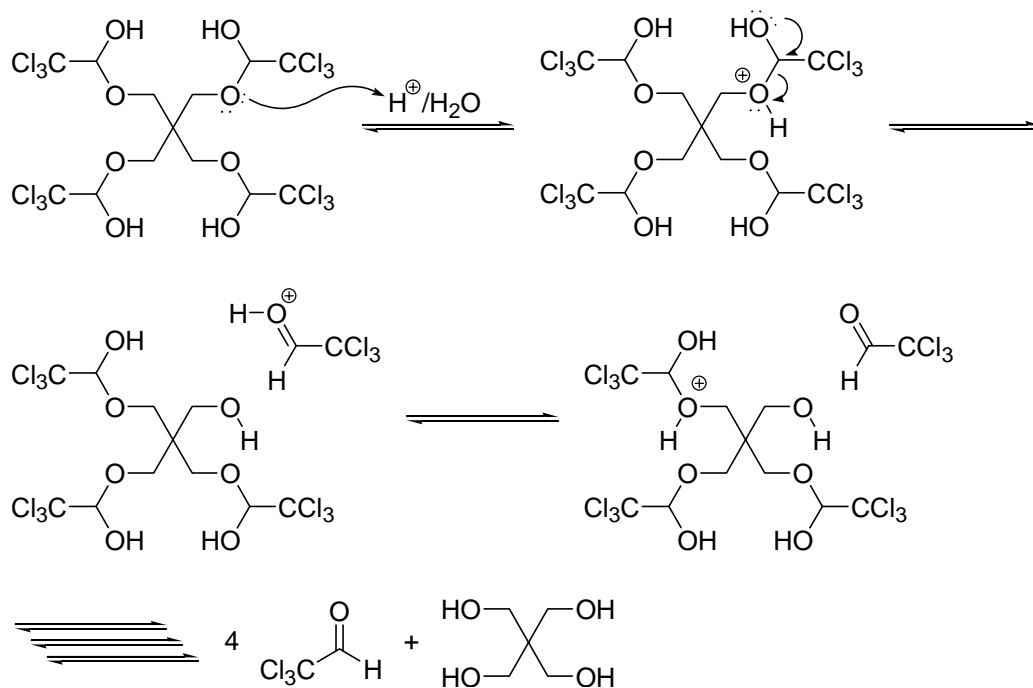


*E. Karu et al. Acta Cryst. (1993). C49, 1929-1932*

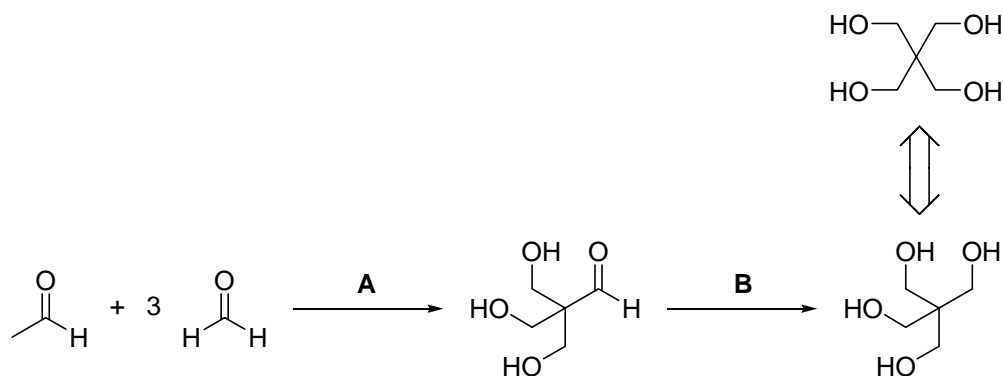
5. a) Kloral används som sömnmedel. Det ges dock ofta i form av en ”prodrug”, dvs en förening som omvandlas till den aktiva substansen i kroppen. Den ”prodrug” som visas nedan omvandlas till kloral i magens sura miljö. Visa mekanismen för bildandet av kloral under dessa betingelser. (3 p)



**Svar**



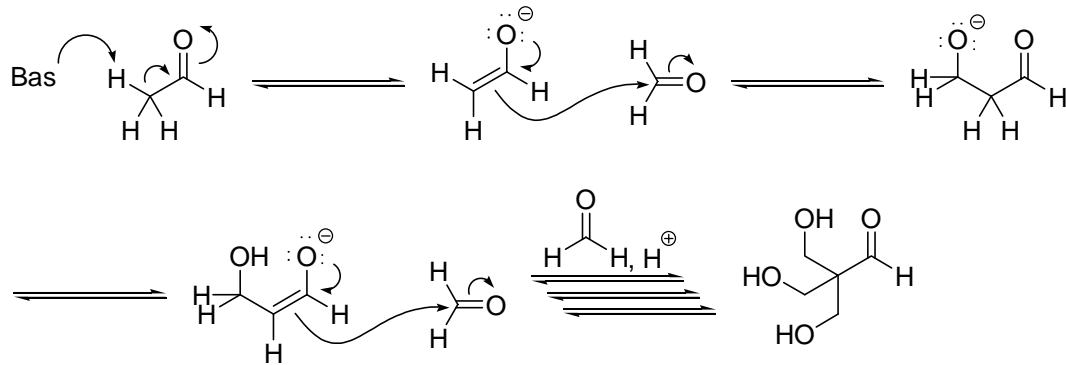
Pentaerytritol som använts i syntesen i ovanstående ”prodrug” tillverkas från acetaldehyd och formaldehyd enligt nedanstående reaktionssekvens.





- b) Ange ett lämpligt reagens för reaktion **A** och visa mekanismen för reaktionen (4 p)

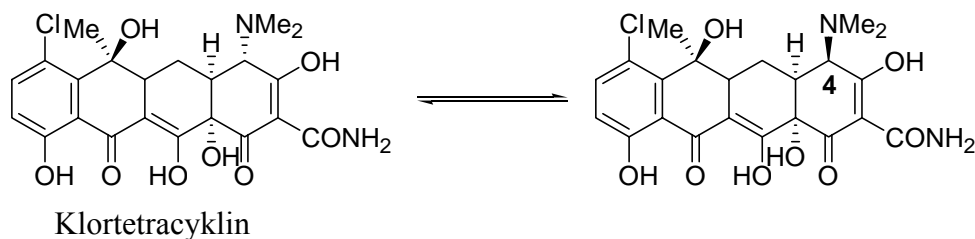
Svar



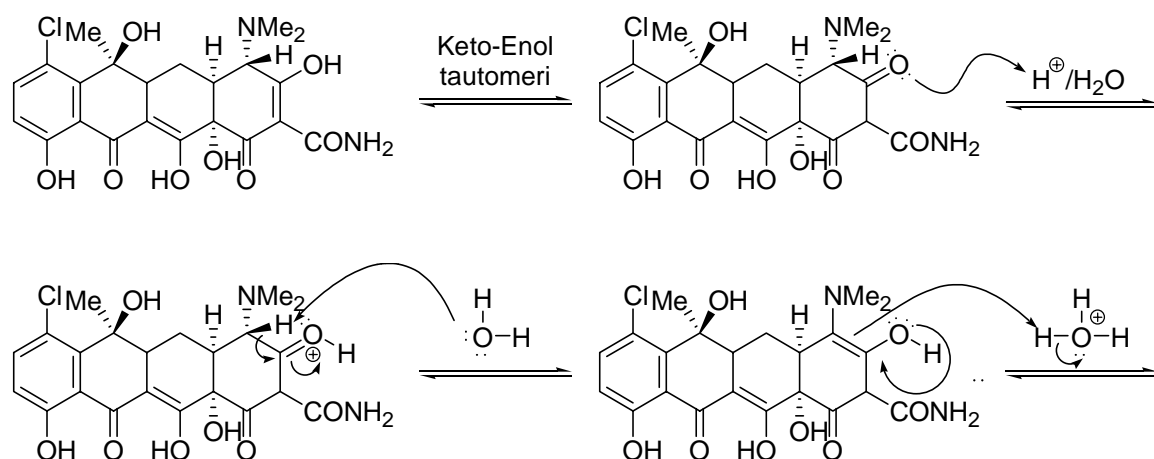
- c) Ange lämpligt reagens för att genomföra reaktion **B**. (1 p): Svar **B** = NaBH<sub>4</sub>

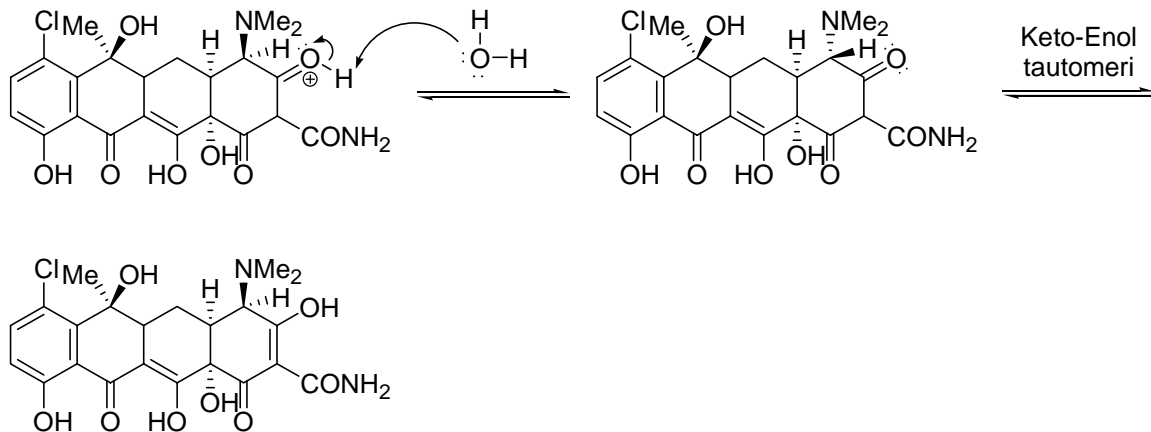
8 p

6. Lösningar av bredspektrum antibiotikat klortetracyklin tappas sin terapeutiska verkan med tiden. Detta beror på en snabb epimerisering på kol 4, dvs en omvandling från *S* till *R* konfiguration på detta kol. Föreningen med *R* konfiguration har en mycket lägre terapeutisk verkan. Förklara denna omvandling med hjälp av lämplig mekanism. (4 p)



Svar

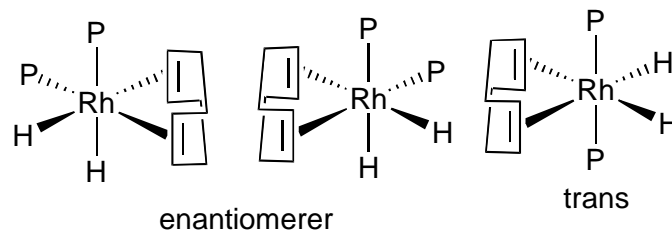




4 p

7. Vätgas kan reagera med komplexjonen  $[\text{Rh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{cyklooktadien})]^+$  till ett dihydridkomplex. I båda fallen är cyklooktadien en bidentat ligand.
- a) Hydriderna (väteatomerna bundna till Rh) hamnar alltid *cis* till varandra, med hänsyn taget till detta, vilka isomerer kan bildas av dihydridkomplex? Rita och namnge! (4 p)

Svar



- b) Vilket av de båda rodiumkomplexen följer 18-e regeln? Motivera. (5 p)

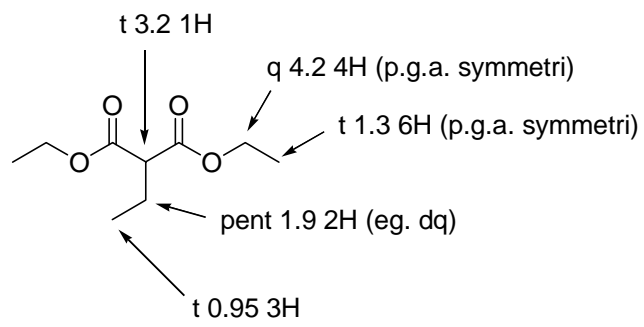
Svar

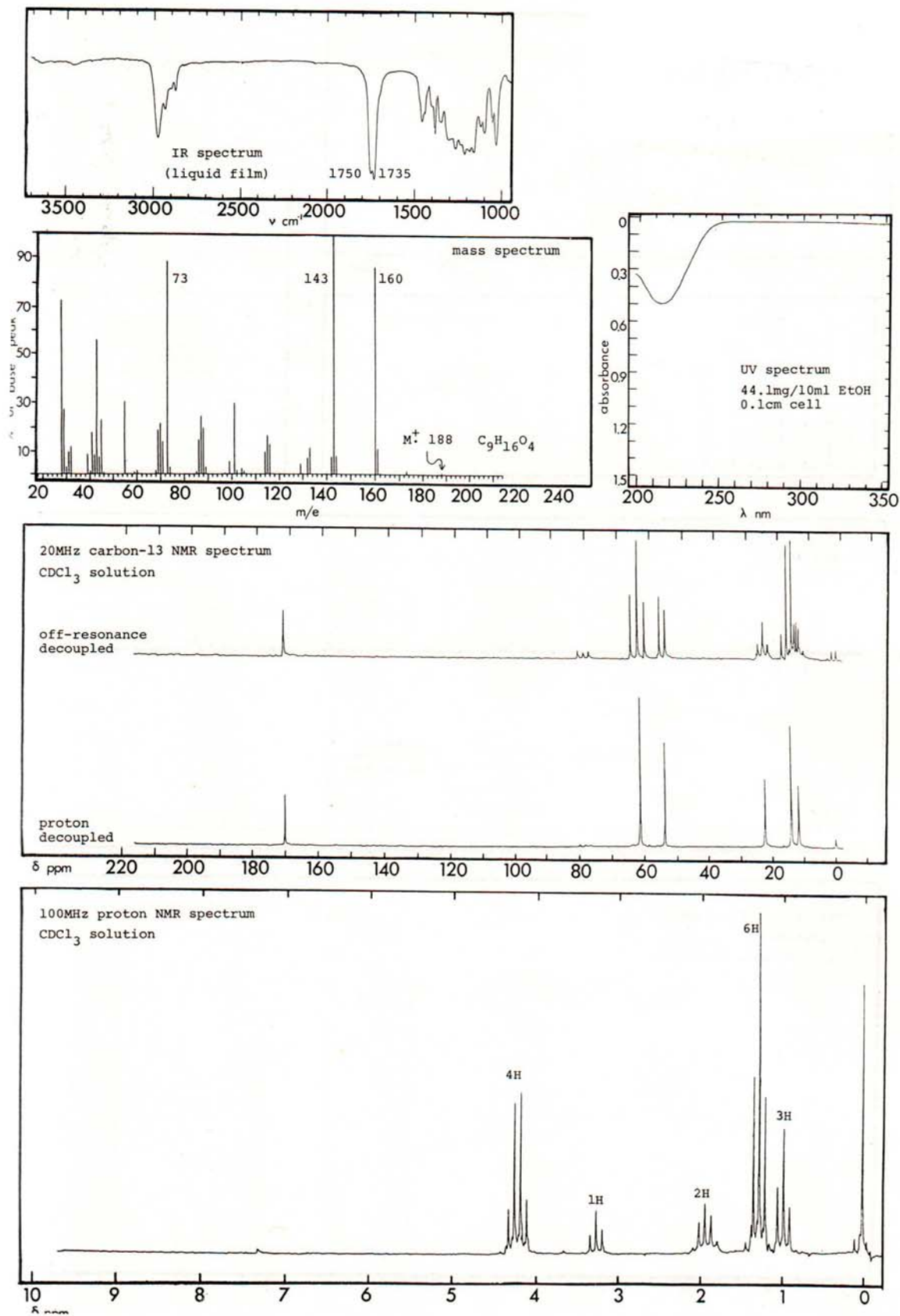
I  $[\text{Rh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{cyklooktadien})]^+$  komplexet är det Rh(I) och man får  $8+4*2=16 e^-$ . I dihydridkomplexet är det Rh(III) och man får  $6+6*2=18e^-$ .

9 p

8. Rita upp strukturen för den förening som gett upphov till bifogade IR-, MS-,  $^{13}\text{C}$  och  $^1\text{H}$  NMR spektra. Signalen vid ca. 1.9 ppm i  $^1\text{H}$  NMR är en pentett (ej en triplett). Glöm ej att skriva ned den information du hämtar från de olika spektra och motivera ditt förslag på strukturen hos föreningen utifrån dessa data.

Svar





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

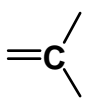
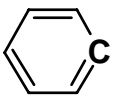
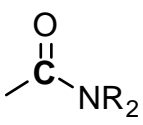
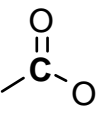
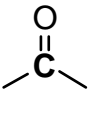
H. Hart, *Organic Chemistry, A Short Course*, eighth edition, Houghton Mifflin, 1991.

\* 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, 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)
C $\equiv$ 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>		
C $\equiv$ 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
$^1_1\text{H}$	99.985	1.007825
$^2_1\text{H}$	0.015	2.0140
B		10.811
$^{10}_5\text{B}$	19.78	10.0129
$^{11}_5\text{B}$	80.22	11.00931
C		12.01115
$^{12}_6\text{C}$	98.89	12
$^{13}_6\text{C}$	1.11	13.00335
N		14.0067
$^{14}_7\text{N}$	99.63	14.0037
$^{15}_7\text{N}$	0.37	15.00011
O		15.9994
$^{16}_8\text{O}$	99.759	15.99491
$^{17}_8\text{O}$	0.037	16.99913
$^{18}_8\text{O}$	0.204	17.99916
F		18.9984
$^{19}_9\text{F}$	100	18.9984
S		32.064
$^{32}_{16}\text{S}$	95.0	31.97207
$^{33}_{16}\text{S}$	0.76	32.97146
$^{34}_{16}\text{S}$	4.22	33.96786
$^{36}_{16}\text{S}$	0.014	35.96709
Cl		35.453
$^{35}_{17}\text{Cl}$	75.53	34.96885
$^{37}_{17}\text{Cl}$	24.47	36.96590
Br		79.909
$^{79}_{35}\text{Br}$	50.54	78.9183
$^{81}_{35}\text{Br}$	49.46	80.9163
I		126.9044
$^{127}_{53}\text{I}$	100	126.9044



## Periodiska systemet

I																												0
I		II																III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	He
1	1																	5	6	7	8	9						2
	H																	B	C	N	O	F						He
2	3	4															10.8	12	14	16	19						4	
	Li	Be															Al	Si	P	S	Cl						Ne	
3	11	12															27	28.1	31	32.1	35.5						13	
	Na	Mg															Ga	Ge	As	Se	Br						Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			35							
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			Kr							
	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			54							
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			Xe							
	85.5	87.6	88.9	91.2	92.9	95.9	(90)	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.0	118.7	121.0	127.0	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			86							
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			Rn							
	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)			(222)							
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109																			
	Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	108	109																			
	(223)	226	227	(259)	(260)	(263)	(262)	(265)	(266)																			
Lanthanide # Series		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71													
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu													
		140.1	140.9	141.2	(145)	150.4	152	157.2	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175														
Actinide # Series		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103													
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr													
		232.0	231.0	238.0	237.0	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)													

■ Alkali Met.	■ Lanthanide
■ Metal	■ Non-Metal
■ Trans. Met.	■ Halogen
□ Noble Gas	■ Actinide
□ Chalcogens	□ Metalloids