

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

Tid: Fredagen den 13 mars 2009, 14⁰⁰ - 18⁰⁰.

Plats: H

Lärare: Jerker Mårtensson. Tel: 772 3071

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. Nedan ses ett exempel på en s.k. Kumada koppling som kan användas för att koppla en alkylgrupp på en aromatripp.

- a. Vilka metallorganiska reaktioner är det fråga om i stegen **a-c** samt **e**? Du kan välja mellan ligandkoordination, liganddissociation, inlagring, dekarboxylering, β -hydrid eliminering, oxidativ addition, reaktiv eliminering. Steg **d** är en s.k. transmetallering (ingår ej i denna kurs). (4 p)

Svar: **a.** transmetallering eller ligandutbyte **b.** Reduktiv eliminering **c.** Oxidativ addition **e.** Reduktiv eliminering

- b. Vilka startmaterial behöver du för att bilda reagentset CH_3MgBr som används i syntesen? (2 p)

Svar: $\text{Mg}(s)$, CH_3Br (och eter)

- c. Vilken reaktion används för att bilda CH_3MgBr ? En ledtråd är att de är en av reaktionerna som listas i uppgift a). (2 p)

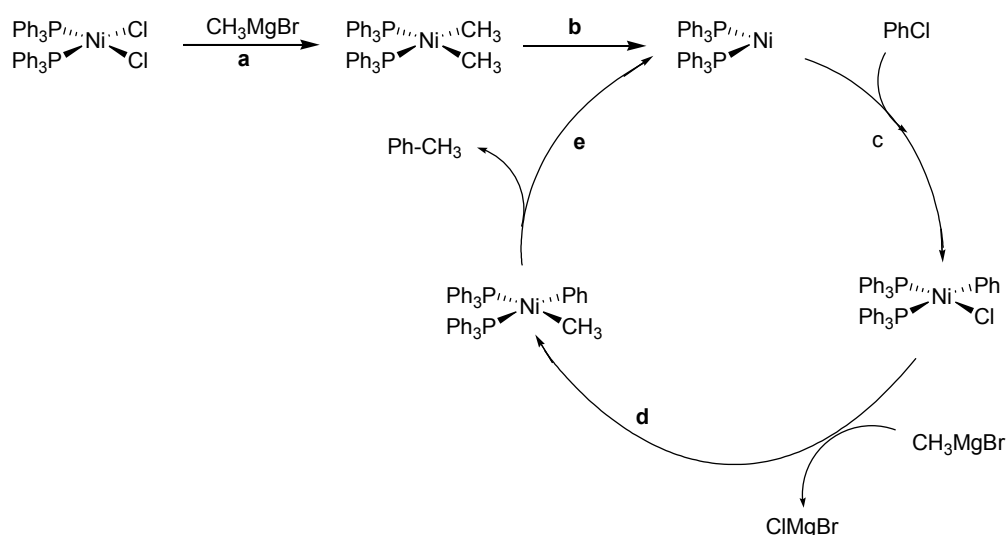
Svar: Oxidativ addition

- d. Vilket oxidationstal har magnesium i CH_3MgBr ? (2 p)

Svar: 2

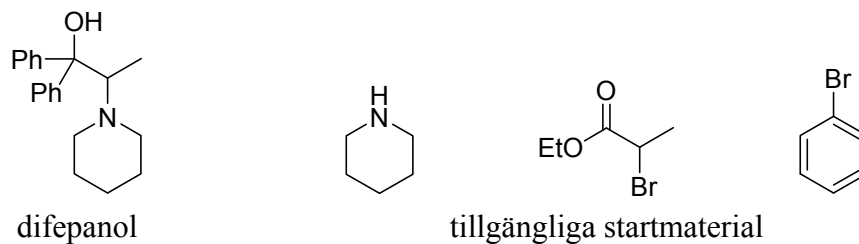
- e. Är det något särskilt du behöver tänka på vad gäller lösningsmedlet eller reaktionsbetingelserna i övrigt då du skall genomföra denna process? (2 p)

Svar: Det får inte finnas några föreningar med sura protoner, t ex vatten eller alkoholer. Dessa skulle reagera med CH_3MgBr och bilda CH_4 .

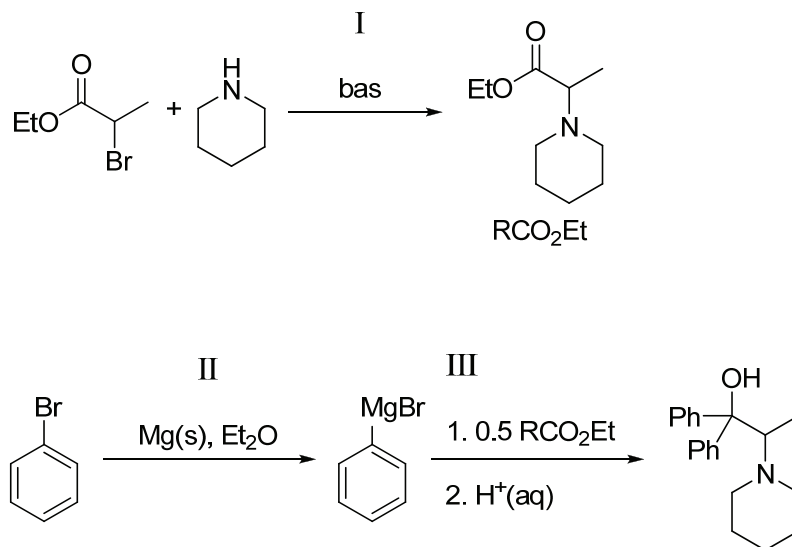


2.

- a. Rita upp ett reaktionsschema för hur du skulle tillverka den kramplösande substansen difeapanol från startmaterialen nedan. (2 p)



Svar:



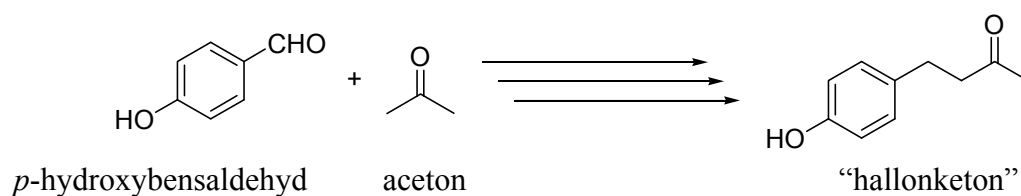
- b. Ange för vart och ett av reaktionsstegen vilken typ av reaktion det är fråga om. (2 p)

Svar: I. S_N2 (II. Oxidativ addition) III. Nukleofil acylsubstitution följt av nukleofil addition till karbonylgrupp.

- c. Ange över varje reaktionspil vilket/vilka övriga reagens som du behöver tillsätt för att genomföra reaktionerna. (2 p)

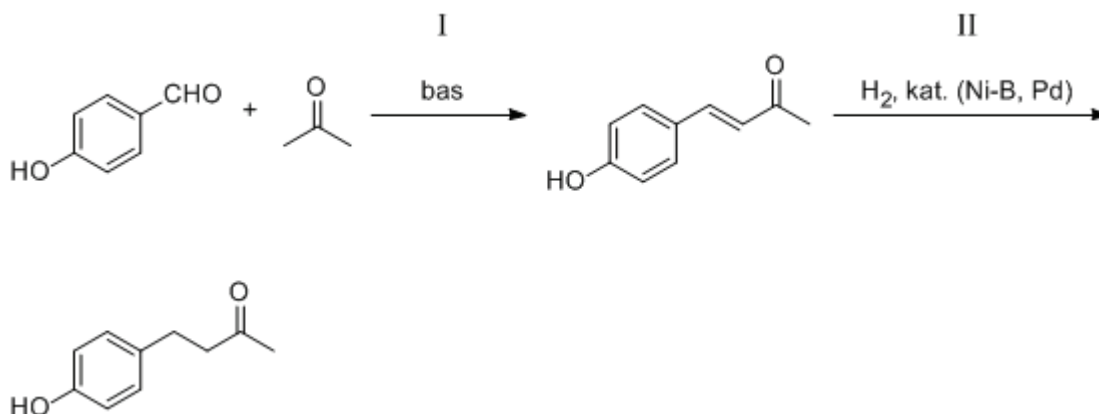
Svar: Se ovan

- d. Ketonen nedan är ett doftämne som luktar hallon. Visa med ett reaktionsschema hur du skulle tillverka detta doftämne från *p*-hydroxybensaldehyd och aceton. (2 p)



- e. Ange över varje reaktionspil vilket/vilka övriga reagens som du behöver tillsätt för att genomföra reaktionerna. (2 p)

Svar d och e:



10 p

3. Du försöker framställa [Cr(oxalato)₂(etylendiamin)]⁻ jonen.

- a. Vilken koordinationsgeometri förväntar man sig för denna jon? (2p)

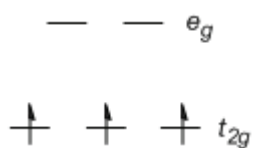
Svar: Oktaedrisk koordinationsgeometri

- b. Hur många *d*-elektroner har den? (2p)

Svar: Metallens oxidationstal = komplexets totalladdning – ligandernas totalladdning = (-1) – (-4) = 3. Cr(III) har 3 *d*-elektroner.

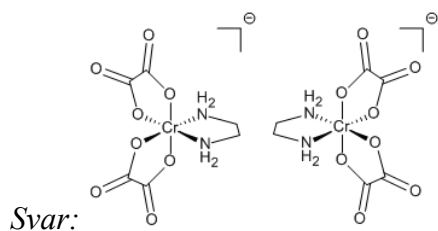
- c. Placera *d*-elektronerna i ett orbitalenergiagram och avgör med hjälp av detta antalet oparade elektroner. (2p)

Svar: Orbitalenergiagram för oktaedrisk koordinationsgeometri:



3 oparade elektroner

- d. Rita de möjliga isomererna av [Cr(oxalato)₂(etylendiamin)]⁻ jonen. (2 p)



Svar:

e. Är etylendiamin en π -bas, π -syra eller ingetdera? (2 p)

Svar: Varken eller. Etylendiamin har inga tomma antibindande orbitaler som effektivt kan ta emot elektroner (π -syra). Den har heller inga fria elektronpar, utöver det som ger upphov till Cr-N σ -bindningen, som kan doneras in till metallen (π -bas).

f. Hur påverkas kristallfältssplittringen när vattenmolekylerna i $[\text{Cr}(\text{oxalato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ jonen byts mot etylendiamin? (2 p)

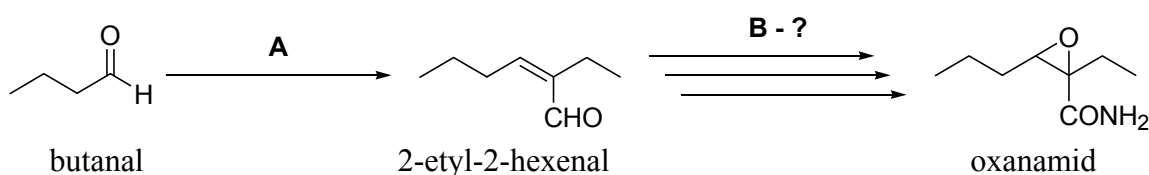
Svar: Vatten har ett fritt elektronpar, utöver det som ger upphov till Cr-O σ -bindningen, vilket kan doneras in till metallen. Vatten är därför en svag π -bas och en "weak field ligand". Koordination av vatten kommer därför minska ligandfältssplittringen jämfört med den för etylendiamin.

oxalato: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

etylendiamin: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

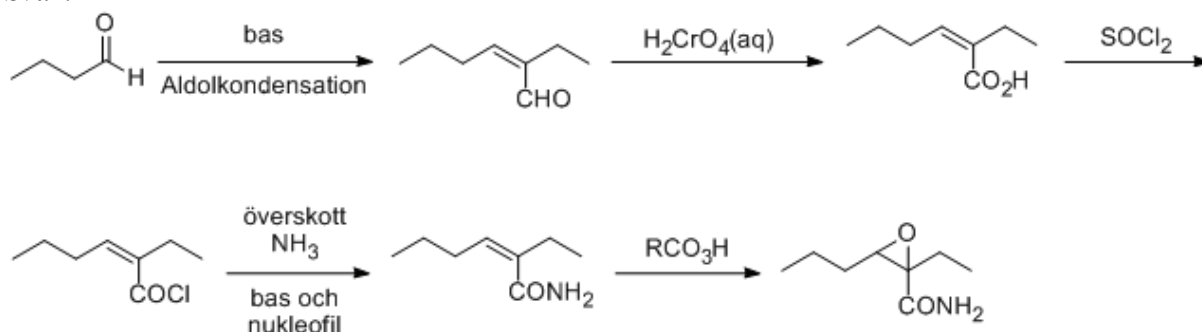
12 p

4. Oxanamid är ett mildt lugnande preparat som tillverkas från butanal via mellanprodukten 2-etyl-2-hexenal.



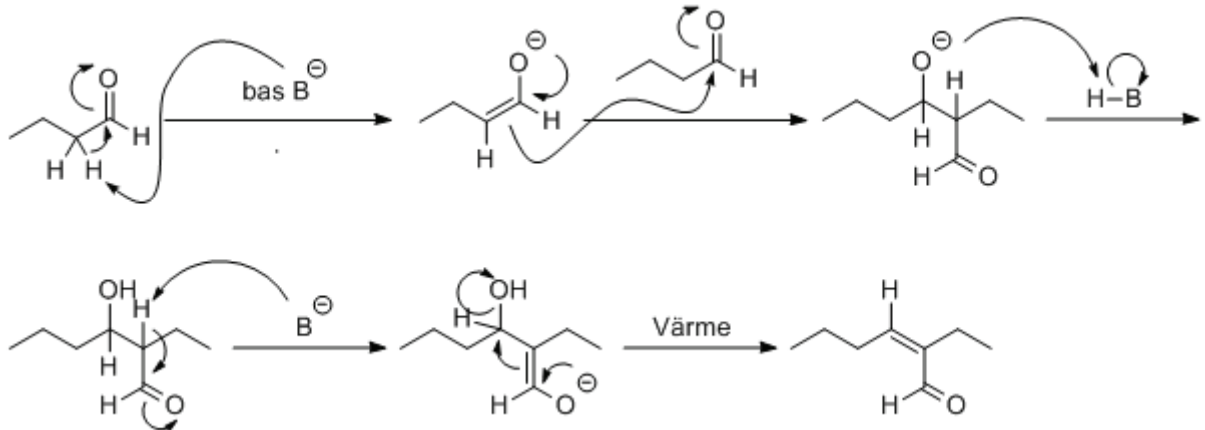
a. Komplettera ovanstående reaktionsschema så alla de nödvändiga reaktionsstegen visas. Ange också nödvändiga reagens **A**, **B**, osv över respektive reaktionspil som krävs för att genomföra respektive reaktion. (10 p)

Svar:



b. Visa mekanismen för bildandet av 2-etyl-2-exenal från butanal. (5 p)

Svara:



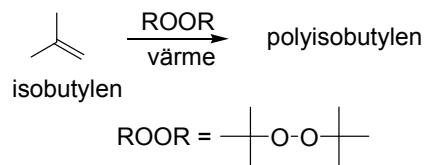
c. Vad skulle kunna hända med detta preparat om det förvarades en längre tid i vatten med lite syra eller bas? (2 p)

Svar: Bildandet av en diol via epoxidöppning och ev hydrolys av amiden

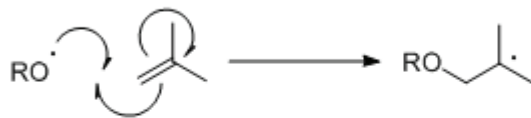
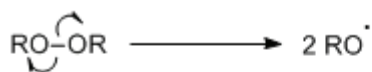
17 p

5. Polymeren isobutylen används bl.a. i vissa typer av tejp.

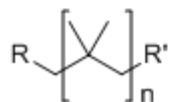
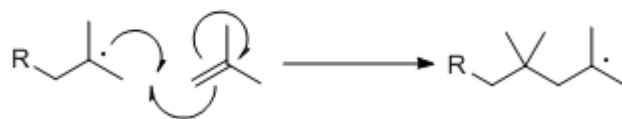
a. Visa med mekanismer hur isobutylen kan bildas genom radikalpolymerisation av isobutylen. Du måste själv komma fram till rätt struktur för polyisobutylen. (4 p)

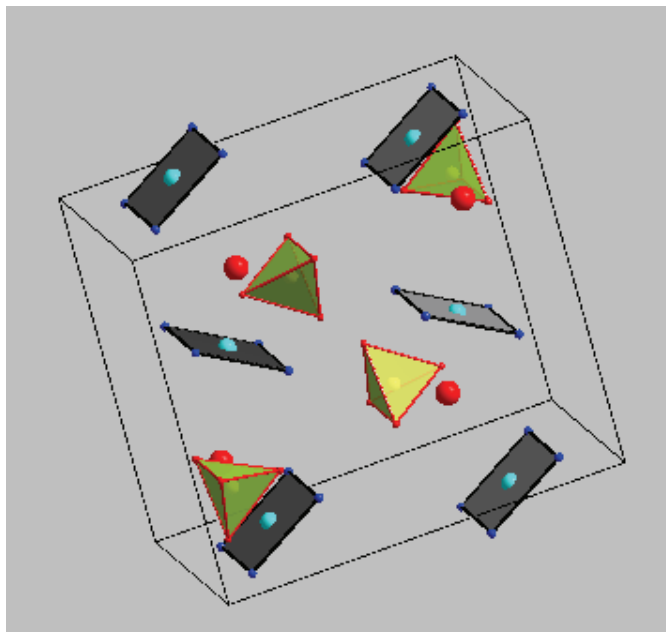


Svar: Initiering



Propagering





a. I figuren finns det tre olika enheter. Vad består dessa tre enheter av? Bestäm också koordinationsalen för de olika centralatomerna. (6 p)

i) De ensamma atomerna (4 stycken i bilden)

Svar: Syreatomen i vattenmolekylerna.

ii) Kvadraterna med en atom i mitten (6 stycken i bilden)

Svar: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$. Koppars har gärna plankvadratisk koordinering.

iii) Tetraedrar (4 stycken i bilden)

Svar: Sulfatjonerna.

b. Vad har koppars för oxidationstal? (2 p)

Svar: Metallens oxidationstal = komplexets totalladdning – ligandernas totalladdning = $0 - (-2) = 2$ (Sulfatjonen har laddningen -2 , övriga neutrala).

c. Är föreningen paramagnetisk och/eller diamagnetisk? Redogör för hur du resonerar. (2 p)

Svar: Koppars med oxidationstal $+2$ (enligt ovan) har 9 d-elektroner, vilket är ett udda antal elektroner, varför föreningen måste vara paramagnetisk.

(Man kan resonera sig fram till kristallfältssplittringen på följande sätt om man vill se hur elektronkonfigurationen ser ut.

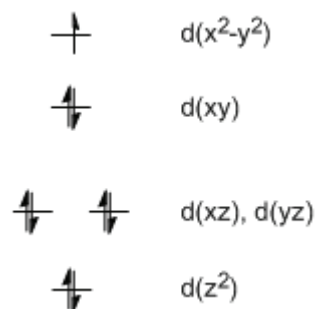
Energivåerna för de fem olika d-orbitalerna bör i ett plankvadratiskt fält ha följande inbördes förhållande (beskriv hur energin för en elektron i en d-orbital påverkas av liganderna under förutsättning att dessa ses som punktladdningar)

$d(x^2-y^2)$ orbitalens lober pekar rakt mot de fyra liganderna varför denna ligger högst i energi.

$d(xy)$ orbitalens lober ligger i samma plan som de fyra liganderna men pekar mellan dem.

$d(xz)$ och $d(yz)$ orbitalerna är vinkelräta mot planet där de fyra liganderna ligger, två lober över och två under. Interaktionen mellan orbitalerna och liganderna är därför mindre än för än för $d(xy)$ och energinivån därför lägre.

$d(z^2)$ orbitalen pekar ut ur planet där liganderna finns och har därför lägst energinivå.)



d. Du löser upp saltet i vatten. Vilken färg får lösningen? (1 p)

Svar: *Koppara-aminkomplex brukar vara blå.*

e. Finns det en bindning mellan kopparjonen och svavel? Ställ upp uttrycket för avståndet och beräkna ett ungefärligt avstånd. Gör en överslagsberäkning. Det räcker för att kunna svara på frågan. (3 p)

Svar: $avståndet d = [a^2(x_1 - x_2)^2 + b^2(y_1 - y_2)^2 + c^2(z_1 - z_2)^2]^{1/2}$

Koppar och svavel har samma z-koordinat varför sista termen försvinner:

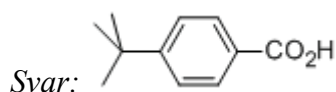
$$d = [a^2(x_1 - x_2)^2 + b^2(y_1 - y_2)^2]^{1/2} \approx [12^2(0.24 - 0.17)^2 + 11^2(0.00 - 0.20)^2]^{1/2} \approx [144(0.07)^2 + 121^2(0.20)^2]^{1/2} \approx [144 \cdot 0.005 + 121 \cdot 0.4]^{1/2} \approx [0.7 + 24]^{1/2} \approx 5 \text{ \AA}$$

5 Å är för långt för en bindning!

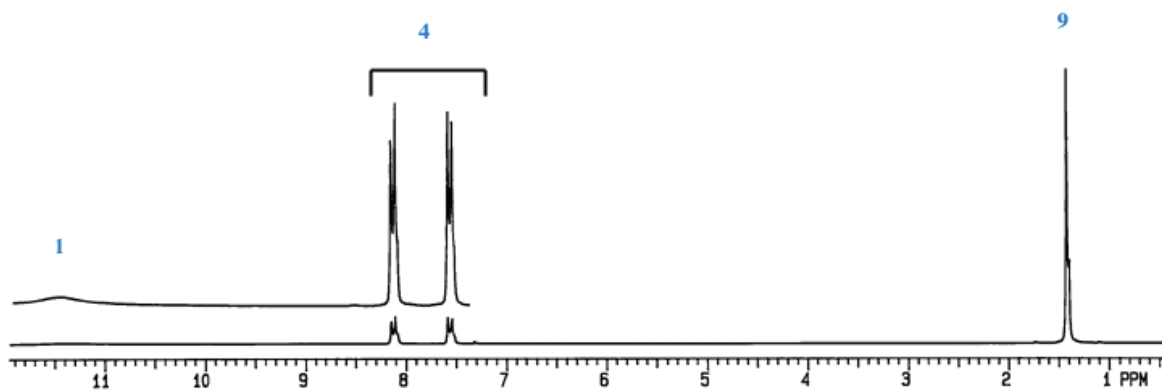
14 p

7. En molekyl med formeln $C_{11}H_{14}O_2$ uppvisar följande spektra. Rita strukturen för molekylerna och ange hur du har kommit fram till denna struktur.

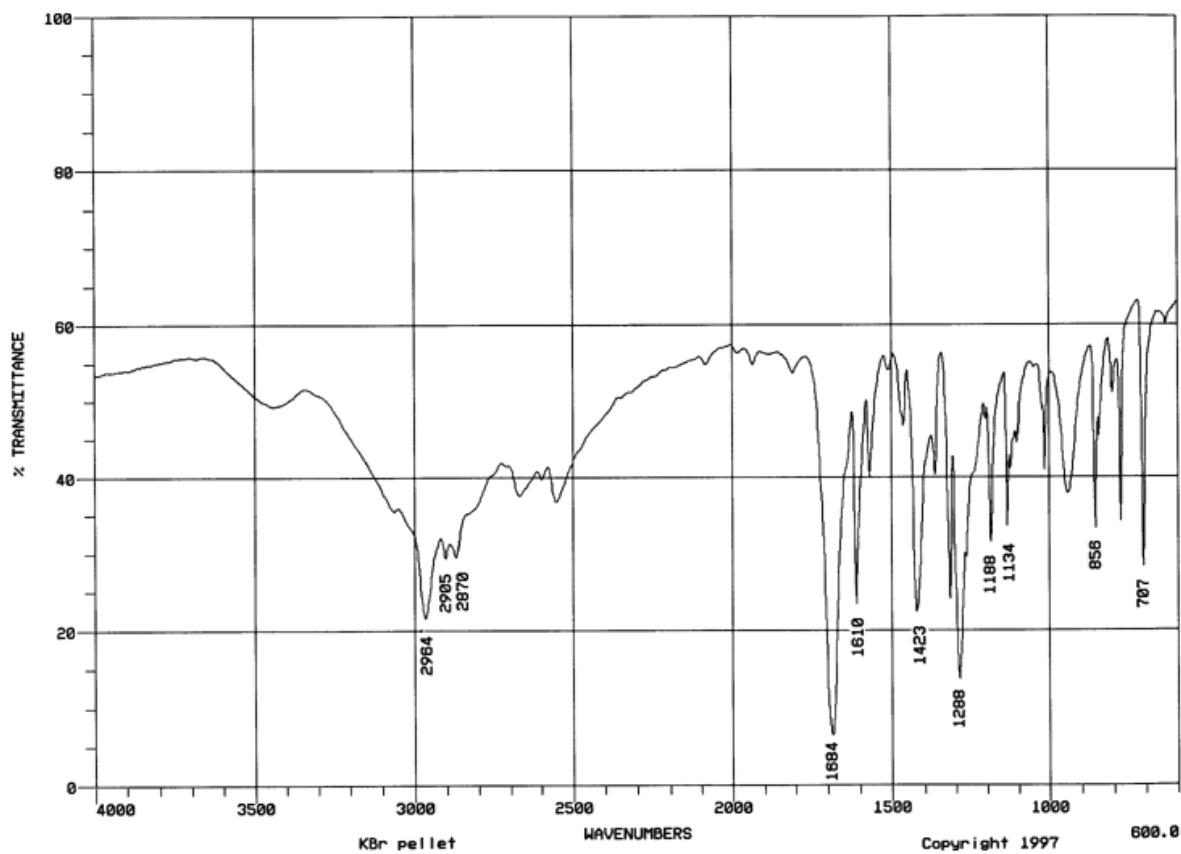
8 p



^1H NMR:



IR:



Approximativa kemiska skift (δ) för proton relativt tetrametylsilan (TMS)

Typ av proton	δ (ppm)	Typ av proton	δ (ppm)
C-CH ₃	0,85-0,95	-O-CH ₃	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 ₃	1,6-1,9*	R-OH	0,5-5,5
Ar-CH ₃	2,2-2,5*	Ar-OH	4-8
C=CH ₂	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

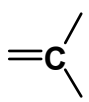
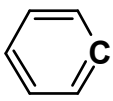
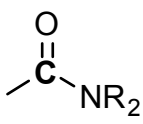
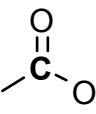
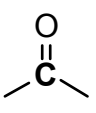
H. Hart, *Organic Chemistry, A Short Course*, eighth edition, Houghton Mifflin, 1991.

* Beräkning av motsvarande skift för -CH₂- och -CH- istället för -CH₃:

-CH₂-: Skiftintervallet för given -CH₃ + 0.40 ppm.

-CH-: Skiftintervallet för given -CH₃ + 0.70 ppm.

Approximativa kemiska skift (δ) för kol-13 relativt tetrametylsilan (TMS)

Typ av kol	δ (ppm)
1° alkyl, RCH ₃	0-40
2° alkyl, R ₂ CH ₂	20-45
3° alkyl, R ₃ CH	30-60
4° alkyl, R ₄ C	35-70
Alken, 	100-170
Aryl, 	100-170
Alkyn, $\equiv\text{C}-$	60-90
Alkylhalid eller alkylamin, R ₃ C-X där X = Cl, Br eller NR ₂	10-65
Alkoholer eller etrar, R ₃ 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 (cm^{-1})	Intensitet
A. Alkyl		
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. Alken		
C-H (sträck)	3010-3095	(m)
C=C (sträck)	1620-1680	(v)
R-CH=CH ₂ (ut-ur-plan C-H böjning)	985-1000	(s)
	och 905-920	(s)
R ₂ C=CH ₂ (ut-ur-plan C-H böjning)	880-900	(s)
<i>cis</i> -R ₂ C=CH ₂ (ut-ur-plan C-H böjning)	675-730	(s)
<i>trans</i> -R ₂ C=CH ₂ (ut-ur-plan C-H böjning)	960-975	(s)
C. Alkyn		
$\equiv\text{C}-\text{H}$ (sträck)	~3300	(s)
C \equiv C (sträck)	2100-2260	(v)
D. Aromat		
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)
E. Alkohol, Fenoler och Karboxylsyror		
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)
F. Aldehyder, Keton, Estrar, Karboxylsyror och Amider		
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)
G. Aminer		
N-H	3300-3500	(m)
H. Nitriler		
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_1H	99.985	1.007825
^2_1H	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

alkali metals I A noble gases 0	1 H 1.01 Hydrogen											2 He 4.00 Helium																																
	3 Li 6.94 Lithium											10 Ne 20.18 Neon																																
	11 Na 22.99 Sodium											18 Ar 39.95 Argon																																
	19 K 39.10 Potassium											36 Kr 83.80 Krypton																																
	37 Rb 85.47 Rubidium											54 Xe 131.29 Xenon																																
	55 Cs 132.91 Cesium											86 Rn (222) Radon																																
	87 Fr (223) Francium											118 (293)																																
nonmetals																																												
transition metals																																												
rare earth elements—Lanthanide series																																												
Actinide series																																												
5 B 10.81 Boron	6 C 12.01 Carbon	7 N 14.01 Nitrogen	8 O 16.00 Oxygen	9 F 19.00 Fluorine	13 Al 26.98 Aluminium	14 Si 28.09 Silicon	15 P 30.97 Phosphorus	16 S 32.07 Sulfur	17 Cl 35.45 Chlorine	31 Ga 69.72 Gallium	32 Ge 72.61 Germanium	33 As 74.92 Arsenic	34 Se 78.96 Selenium	35 Br 79.90 Bromine	49 In 114.82 Indium	50 Sn 118.71 Tin	51 Sb 121.74 Antimony	52 Te 127.60 Tellurium	53 I 126.90 Iodine	81 Tl 204.38 Thallium	82 Pb 207.2 Lead	83 Bi 208.98 Bismuth	84 Po (209) Polonium	85 At (210) Astatine	114 (281)																			
12 Mg 24.31 Magnesium	20 Ca 40.08 Calcium	38 Sr 87.62 Strontium	56 Ba 137.33 Barium	88 Ra 226.03 Radium	21 Sc 44.96 Scandium	39 Y 88.91 Yttrium	72 Hf 178.49 Hafnium	104 Rf (261) Rutherfordium	22 Ti 47.88 Titanium	40 Zr 91.22 Zirconium	74 Hf 178.49 Hafnium	104 Rf (261) Rutherfordium	23 V 50.94 Vanadium	41 Nb 92.91 Niobium	73 Ta 180.94 Tantalum	105 Db (262) Dubnium	24 Cr 52.00 Chromium	42 Mo 95.94 Molybdenum	74 W 183.85 Tungsten	106 Sg (263) Seaborgium	25 Mn 54.94 Manganese	43 Tc (98) Technetium	75 Re 186.21 Rhenium	107 Bh (262) Bohrium	26 Fe 55.85 Iron	44 Ru 101.07 Ruthenium	76 Os 190.23 Osmium	108 Hs (265) Hassium	27 Co 58.93 Cobalt	45 Rh 102.91 Rhodium	77 Ir 192.22 Iridium	109 Mt (266) Meitnerium	28 Ni 58.70 Nickel	46 Pd 106.4 Palladium	78 Pt 195.08 Platinum	110 (269)	29 Cu 63.55 Copper	47 Ag 107.87 Silver	79 Au 196.97 Gold	111 (272)	30 Zn 65.39 Zinc	48 Cd 112.41 Cadmium	80 Hg 200.59 Mercury	112 (277)
57 La 138.91 Lanthanum	58 Ce 140.12 Cerium	59 Pr 140.91 Praseodymium	60 Nd 144.24 Neodymium	61 Pm (145) Promethium	62 Sm 150.4 Samarium	63 Eu 151.96 Europium	64 Gd 157.25 Gadolinium	65 Tb 158.93 Terbium	66 Dy 162.50 Dysprosium	67 Ho 164.93 Holmium	68 Er 167.26 Erbium	69 Tm 168.93 Thulium	70 Yb 173.04 Ytterbium	71 Lu 174.97 Lutetium	89 Ac 227.03 Actinium	90 Th 232.04 Thorium	91 Pa 231.04 Protactinium	92 U 238.03 Uranium	93 Np 237.05 Neptunium	94 Pu (244) Plutonium	95 Am (243) Americium	96 Cm (247) Curium	97 Bk (247) Berkelium	98 Cf (251) Californium	99 Es (252) Einsteinium	100 Fm (257) Fermium	101 Md (258) Mendelevium	102 No (259) Nobelium	103 Lr (260) Lawrencium															