

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

Tid: Lördagen den 13 mars 2010, 14⁰⁰ - 18⁰⁰.

Plats: V

Lärare: Jerker Mårtensson. Tel: 772 30 71

Hjälpmedel: Molekylmodeller och miniräknare

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, kapitlen 3, 6, 7, 9, 11, 12, 13 17, 20, 21 24, 26, 27 47 och 48 i boken *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2001, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren och P. Wothers, eller motsvarande böcker samt laborations- och föreläsningsmaterial.

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. Komplexjonen $[\text{Fe}((\text{H}_2\text{N})_2\text{CO})_6]^{2+}$ kan vara ett sätt att tillföra viktiga järnjoner till växter på järnfattig mark.

a. Hur många *d*-elektroner har Fe i detta komplex? (2)

Svar: Laddning för komplexet: +2

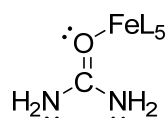
-Total laddning för ligander: $-(6 \times 0 =) 0$

Oxidationstal +2

$$\text{Antal } d\text{-elektroner} = \text{Antal för Fe}(0) - \text{Ox-tal} = 8 - 2 = 6$$

b. Hur binder urinämne $((\text{H}_2\text{N})_2\text{CO})$ till Fe^{2+} ? Visa med Lewisstruktur. (2)

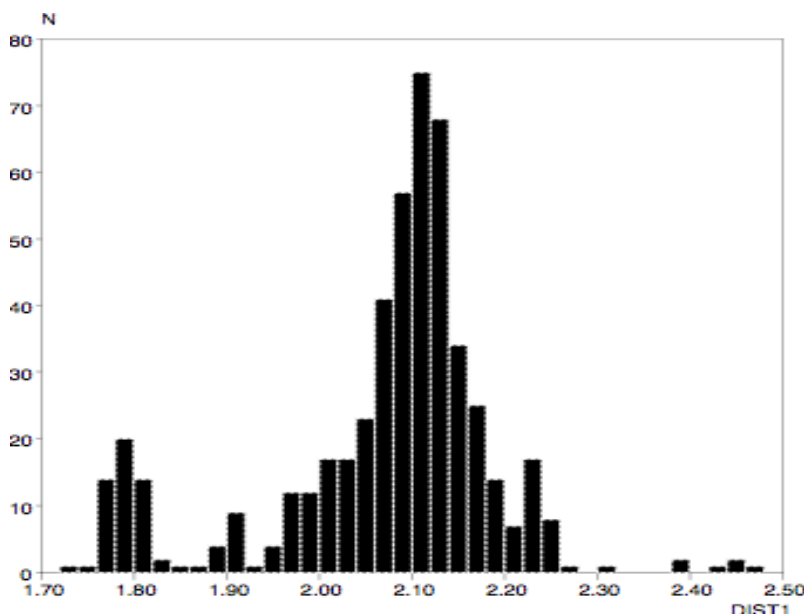
Svar:



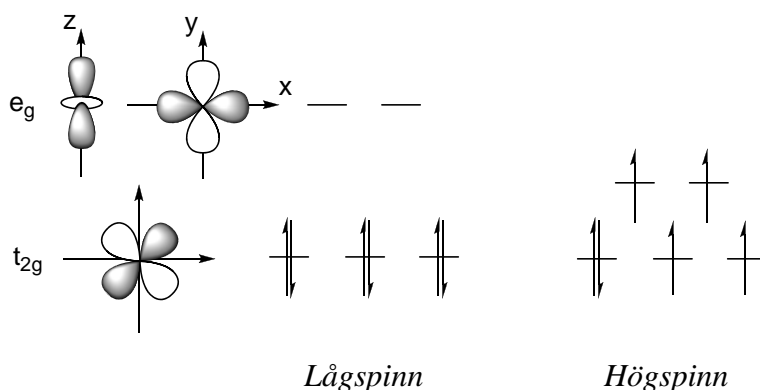
c. Vilken koordinationsgeometri får komplexjonen? (1)

Svar: Oktaedrisk geometri

d. Om man undersöker avstånden mellan Fe och O för ett stort antal olika Fe(II) komplex i en kristallografisk databas får man ut grafen nedan. Det är tydligt att det finns två specifika avstånd som föredras. För en första grupp komplex är avstånden mellan Fe och O runt 1.8 Å och för en andra grupp komplex runt 2.1 Å. Förklara! (4)



Svar:



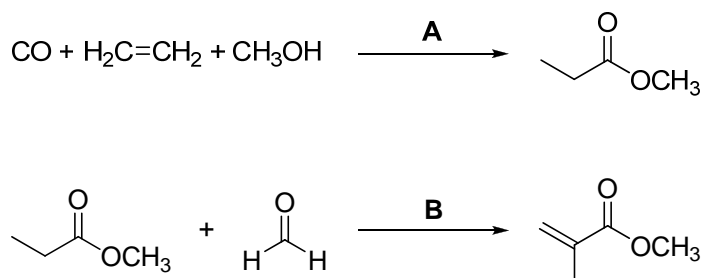
Hos lågspinnkomplex finns maximalt antal elektroner i de d -orbitaler (t_{2g}) som ger upphov till "backbonding". Detta leder till en kortare bindningslängd mellan metall och ligander. I högspinnkomplex finns färre elektroner i de d -orbitaler (t_{2g}) som ger upphov till "backbonding", dvs bindningslängden blir längre. Dessutom finns elektroner i de antibindande e_g orbitalerna vilket också bidrar till att ge längre bindningar mellan metall och ligander. De två grupperna av komplex är således låg- och högspinnkomplex.

- e. För $[\text{Fe}((\text{H}_2\text{N})_2\text{CO})_6]^{2+}$ är Fe-O ca 2 Å. Hur många oparade elektroner har denna jon?
(3)

Svar: 4, enligt ovan

12 p

2. Metylmetakrylat produceras i stora mängder, bl a för tillverkning av plexiglas (poly(metylmetakrylat), PMMA). Metylmetakrylat kan göras i två steg från eten, kolmonoxid, metanol och formaldehyd.



- a. Förklara vilken typ av "reagens" A är samt beskriv schematiskt de olika delstegen för bildandet av metylpropionat från kolmonoxid, eten och metanol. Någon exakt mekanism krävs inte. (4)

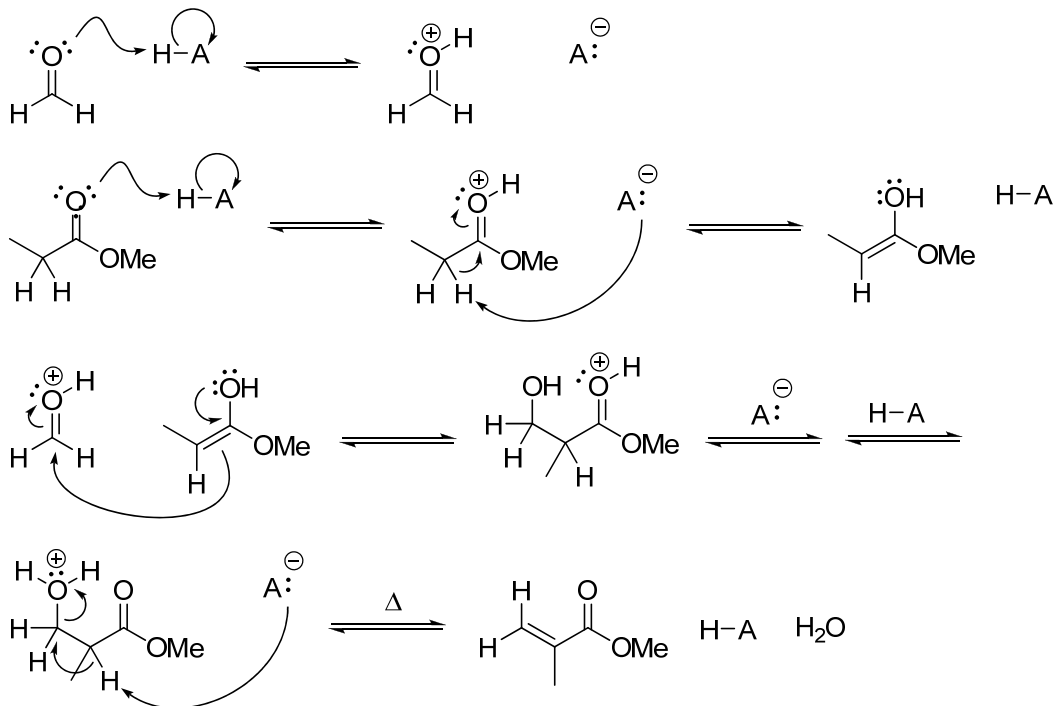
Svar: A är en övergångsmetall (metallhydrid) som kan katalysera en inlagring av eten i metall-hydridbindningen, en inlagring av kolmonoxid i det nybildade metall-kolbindningen samt en reaktiv eliminering med en metoxiligand.

- b. Ange lämpliga reaktionsbetingelser för produktionen av metylmetakrylat från metylpropionat och formaldehyd. (2)

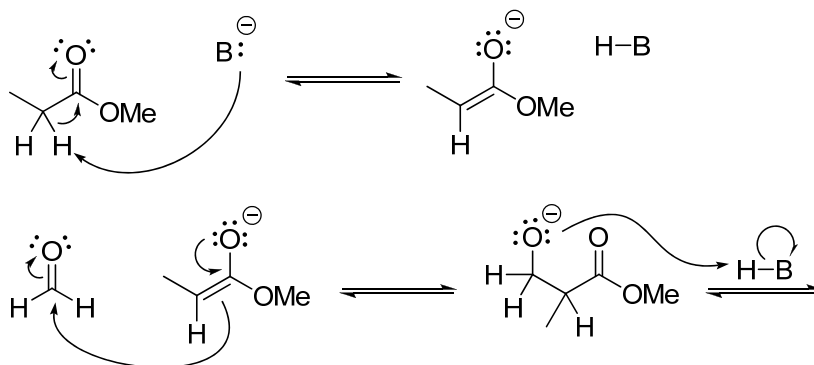
Svar: Syrakatalys och värme eller stark bas och värme.

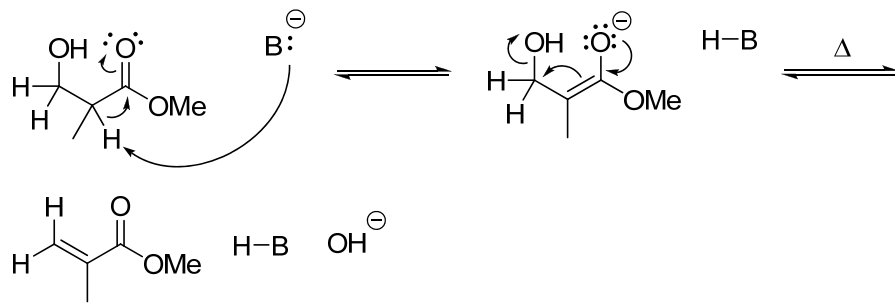
- c. Visa mekanismen för bildandet av metylmetakrylat från metylpropionat och formaldehyd. (5)

Svar: Under sura betingelser



Under basiska betingelser

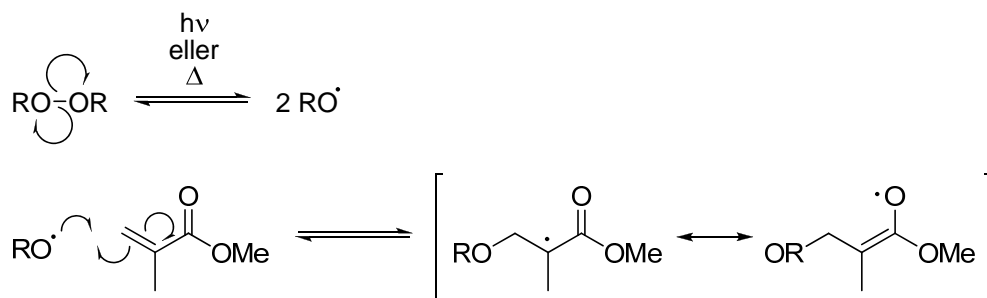




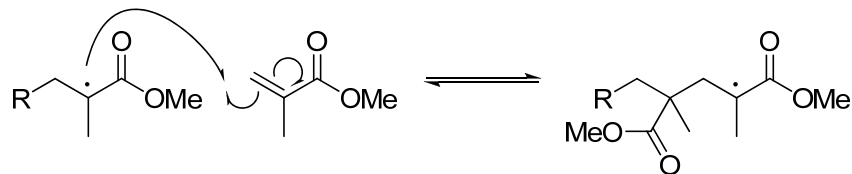
- d. Visa mekanismen för radikalpolymerisationen av metylmetakrylat till plexiglas. (4)

Svar:

Initiering



Propagering

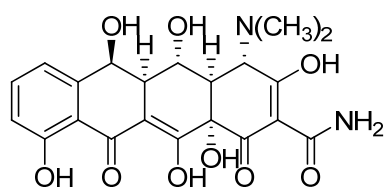


Terminering

Alla reaktioner mellan två radikaler

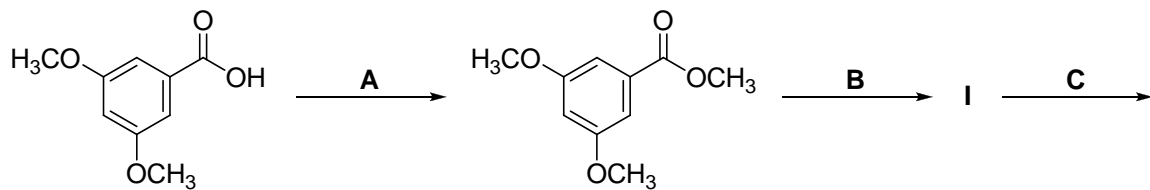
15 p

3. Tetracycliner är en grupp av bredspektrum antibiotika som produceras av *Streptomyces* linjer. Ett exempel är oxitetracyklin nedan.

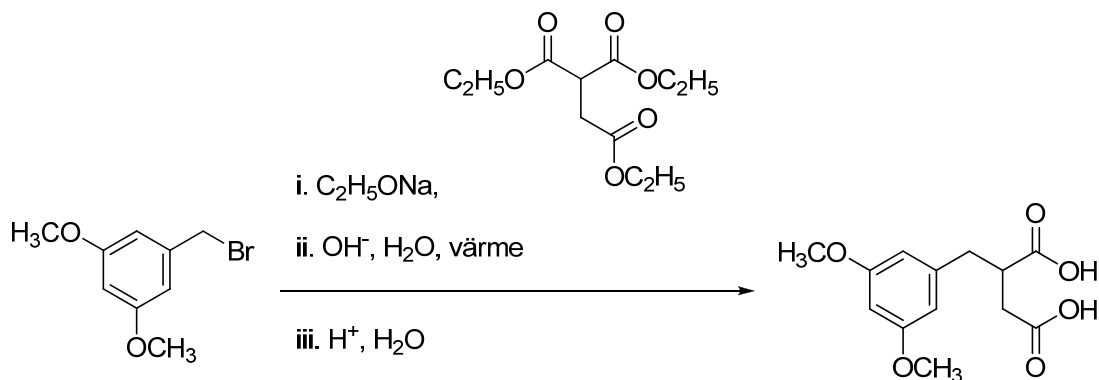


oxitetracyklin

För att studera hur den kemiska strukturen påverkar aktiviteten hos denna läkemedelsklass och för att kunna tillverka ny effektivare antibiotika har man tagit fram sätt att göra tetracycliner på kemisk väg. Början av en av dessa vägar visas nedan.

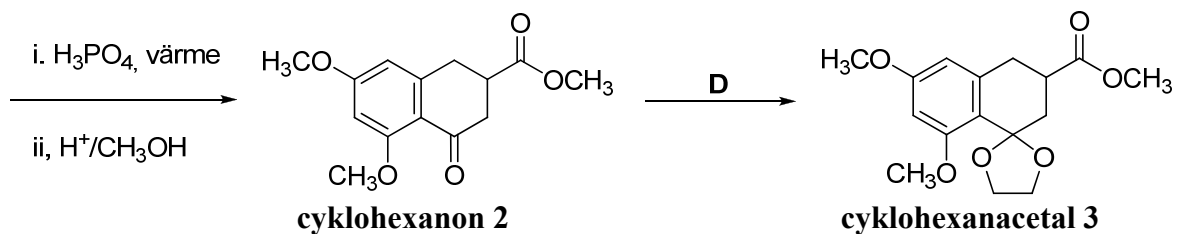


3,5-dimetoxibensoesyra

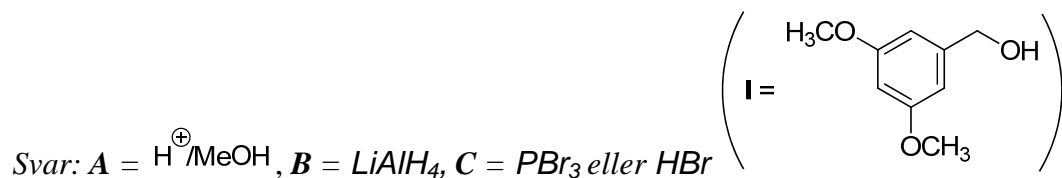


3,5-dimetoxibensylbromid

disyra 1

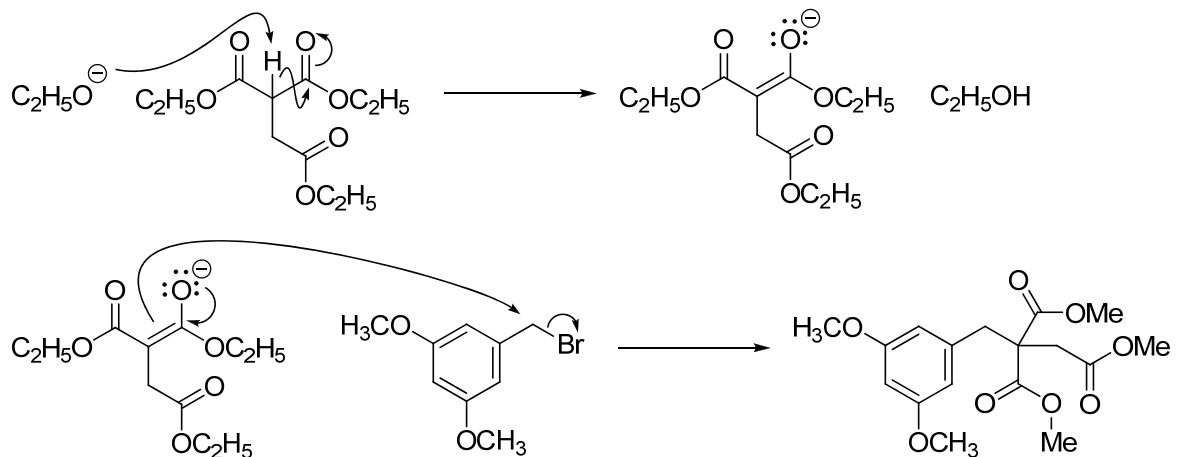


- a. Ange vilka reagens och reaktanter A-C som krävs för att omvandla **3,5-dimetoxibensoesyra** till **3,5-dimetoxibensylbromid**. (3)

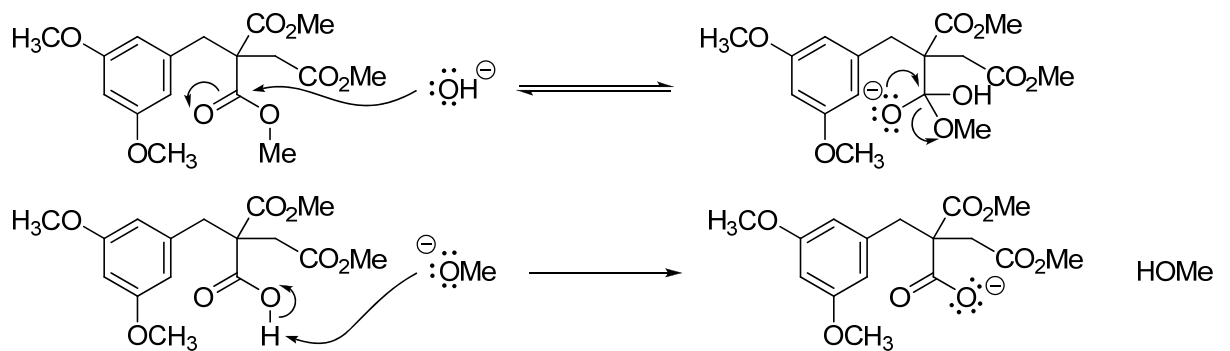


- b. Visa med hjälp av mekanismer vad som sker i stegen **i** och **ii** vid omvandlingen **3,5-dimetoxibensylbromid** till motsvarande **disyra 1** (C_2H_5ONa , natriumsaltet av etanol). (5)

Svar i:



ii

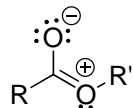


- c. Ange nödvändiga reagens och reaktanter **D** för att bilda **cyklohexanacetal 3** från **cyklohexanon 2**. (2)

Svar: Katalytisk mängd syra och $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

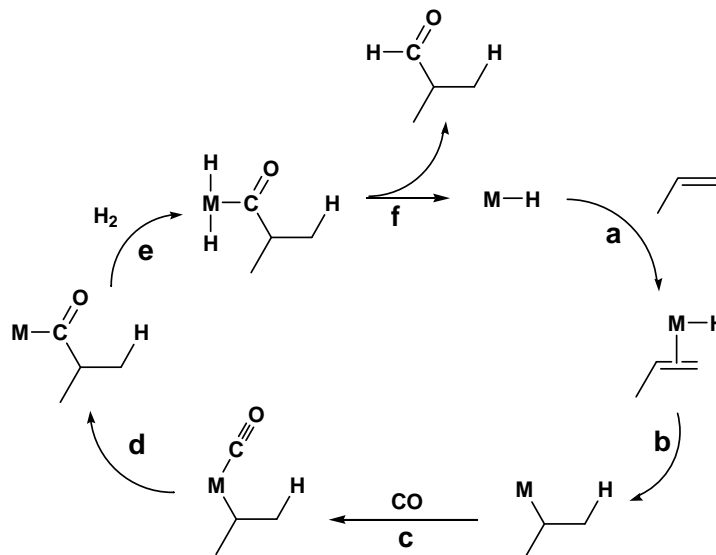
- d. Förklara vad som styr att det är den undre av de två karbonylgrupperna i **cyklohexanon 2** som omvandlas till en acetal. (2)

Svar: *Ketoner är mer reaktiva än estrar på grund av att elektronunderskottet på karbonylkolet sprids ut genom resonans.*



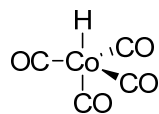
4. Hydroformylering är en användbar reaktion för att bilda aldehyder från alkener med hjälp av vätgas, kolmonoxid och en metallkatalysator.

- a. Ange de olika reaktionstyperna i varje steg (a-f) i den katalytiska cykeln nedan; välj mellan oxidativ addition / reaktiv eliminering / inlagring (insertion) / eliminering (deinsertion) / ligand-association / ligand-dissociation. (6)



Svar: **a** = ligandassociation, **b** = inlagring, **c** = ligandassociation, **d** = inlagring, **e** = oxidativ addition, **f** = reaktiv eliminering.

- b. Vanliga katalysatorer för hydroformylering innehåller rodium eller kobolt. Ange oxidationstal på metallen samt antal elektroner kring metallen i komplexen som visas nedan. (4)

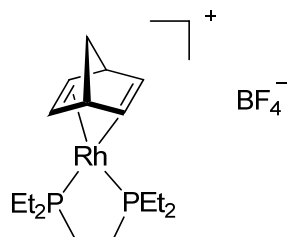


Svar: Laddning för komplexet: 0

-Total laddning för ligander: $-(4 \times 0 + (-1)) = 1$

Oxidationstal +1

Antal valenselektroner = Antal för Co(0) – Ox-tal + (2 för varje ligand =
 $9 - 1 + 5 \times 2 = 18$



Svar: Laddning för komplexet:	+1
<u>-Total laddning för ligander:</u>	<u>-(4×0 =) 0</u>
Oxidationstal	+1

$$\text{Antal valenselektroner} = \text{Antal för Rh}(0) - \text{Ox-tal} + (2 \text{ för varje ligand} = 9 - 1 + 4 \times 2 = 16$$

10 p

5. Det är kanske inte så aktuellt med fyrverkerier så här dags på året men ur kemisk synpunkt är det alltid intressant. Denna fråga handlar om färgade fyrverkerier och nedan visas två olika recept. Siffran inom parentes avser viktprocent.

Japanblått: ammoniumperklorat (79), koppar(II)sulfatpentahydrat, träflis(10) och lack(10)

Gult sken: magnesium (31), kaliumperklorat(41), natriumoxalat(18), tjära(6) och bindemedel(4).

- a. Du måste på kemisk väg bestämma vilken blandning som är vilken eftersom du inte vet hur de ser ut. Du har tillgång till samma kemikalier som vid jonjaktslaborationen. Föreslå minst två olika metoder som på ett enkelt och effektivt sätt ger besked om vilken blandning som är vilken. (4)

Svar: Japanblått innehåller kopparsulfat som är lösligt i vatten och som ger en blå lösning med ammoniak. Japanblått innehåller också ammoniumperklorat som vid upplösning i bas ger ammoniak som går att identifiera på lukten.

- b. Antag att du inte har tillgång till några kemikalier men väl en pulverdifraktometer. För att det ska gå att lösa samma problem som i a) med denna metod måste ett antal villkor vara uppfyllda. Vilka? (4)

Svar: Tillgång till en databas med redan mätta pulverdifraktionsspektran på de ingående substanserna. De substanser som ska analyseras måste vara kristallina

och gå att mortla ner till en kristallstorlek på 5-10 mikrometer. Dessa små kristaller måste också vara slumpmässigt orienterade.

- c. När man publicerar strukturer anger man alltid fraktionella koordinater för alla atomer. Vad innebär det? Exemplifiera med hjälp av koksaltstrukturen. (2)

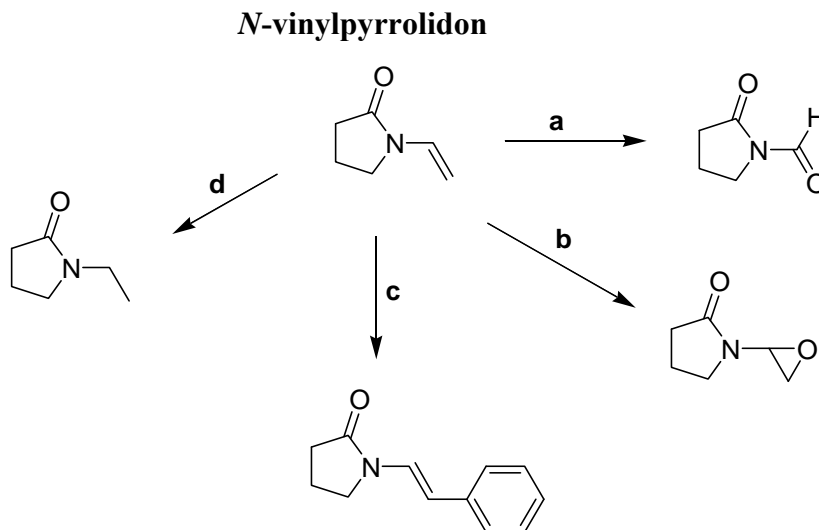
Svar: Alla koordinater (verkliga) divideras med respektive kantlängd. Det innebär att alla koordinater kommer att hamna mellan 0 och 1 om de ligger i en och samma cell. För koksalt är de fraktionella koordinaterna:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>Na</i>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0	<i>osv</i>
<i>Cl</i>	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	<i>osv</i>

För att få de verkliga koordinaterna måste man multiplicera alla fraktionella koordinater med de olika kantlängderna.

10

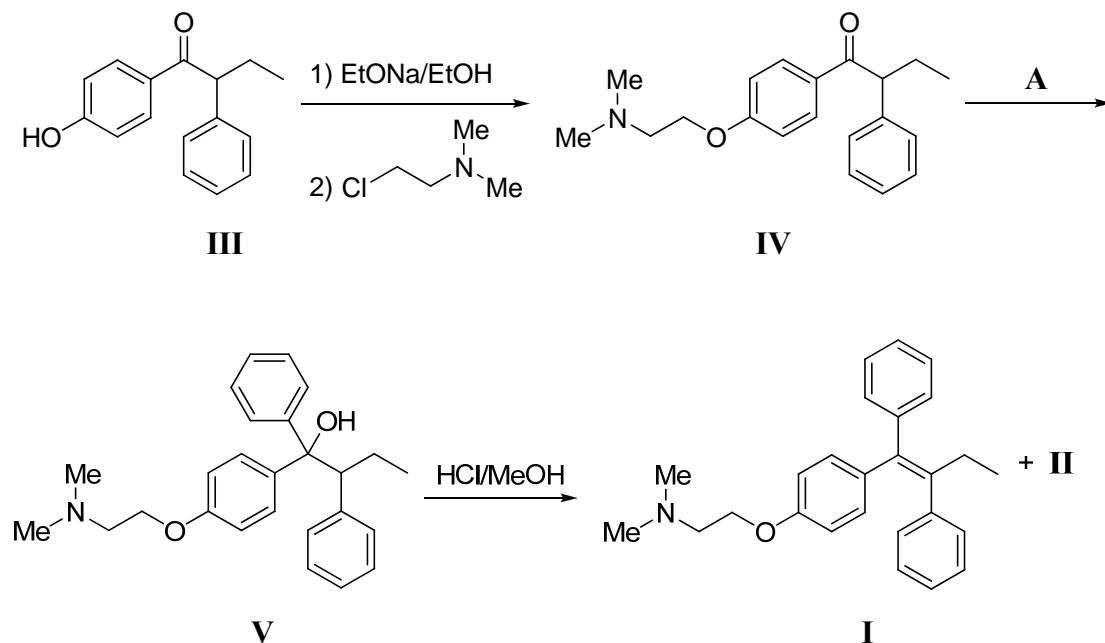
6. Ange de reagens som behövs i varje fall för att omvandla *N*-vinylpyrrolidon till de olika produkterna nedan (Obs! fler än ett reagens kan behövas). (4)



Svar: **a** = O_3 och $Zn/AcOH$, **b** = RCO_3H (Persyra), **c** = PhI , PdL_4 , **d** = H_2
Metallkatalysator (t ex *Pt* eller Nickelborid som vid Hydrogeneringslaborationen).

4 p

7. Östrogenantagonisten/agonisten Tamoxifen (**I**) är ett läkemedel använt vid behandling av bröstcancer. Detta kan tillverkas enligt följande syntesschema.

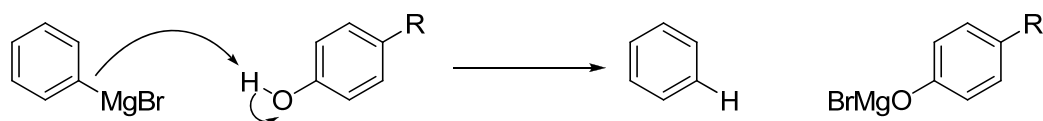


- a. Vilket/vilka reagens **A** krävs för att omvandla **IV** till **V**. (2)

Svar: *PhBr och Mg (som vid Grignardlaborationen)*

- b. Varför väljer man att först alkylera fenolen (reaktion **III** → **IV**) och sedan behandla den alkylerade produkten med reagenset/en **A** istället för att först behandla fenolen **III** med reagenset/en **A** och därefter genomföra alkyleringen? (2)

Svar: *Grignardreagenset skulle reagerat med den sura fenoliska protonen och bilda bensen.*

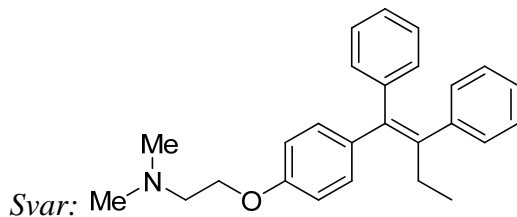


- c. Beskriv kortfattat hur du skulle genomföra denna reaktion i ett laboratorium. Beskriv kortfattat vad som händer vid de olika laborativa moment som du planerar genomföra. Är det något särskilt du bör tänka på vid val av glasutrustning eller val av lösningsmedel? (5)

Svar: *Grignardreaktioner måste utföras under helt vattenfria betingelser. Både lösningsmedel och reaktionskärl måste vara torra. Lagg magnesiumspån i en torr rundkolv utrustad med dropptratt och en kylare med torkrör. Tillsätt torr dietyleter. Späd brombensen med torr dietyleter och tillsätt droppvis med hjälp av*

dropptratten. Var beredd med ett kallt vattenbad för att kyla reaktionen om den skulle bli för häftig. Efter att Grignardreagenset bildats tillsätts karbonylföreningen långsamt. Reaktionen "släcks" med utspädd syra. Bildade salter avlägsnas från produkten genom extraktion med vatten. (Se Grignardlaborationen)

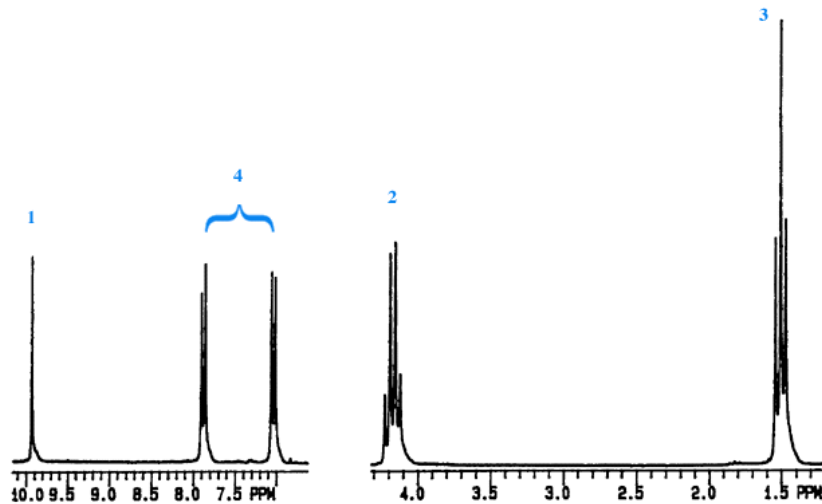
- d. I det sista steget bildas tyvärr lika mycket av en annan produkt med samma kemiska sammansättning som tamoxifen. Rita upp strukturen för biprodukt **II**. (1)



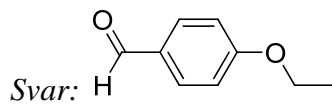
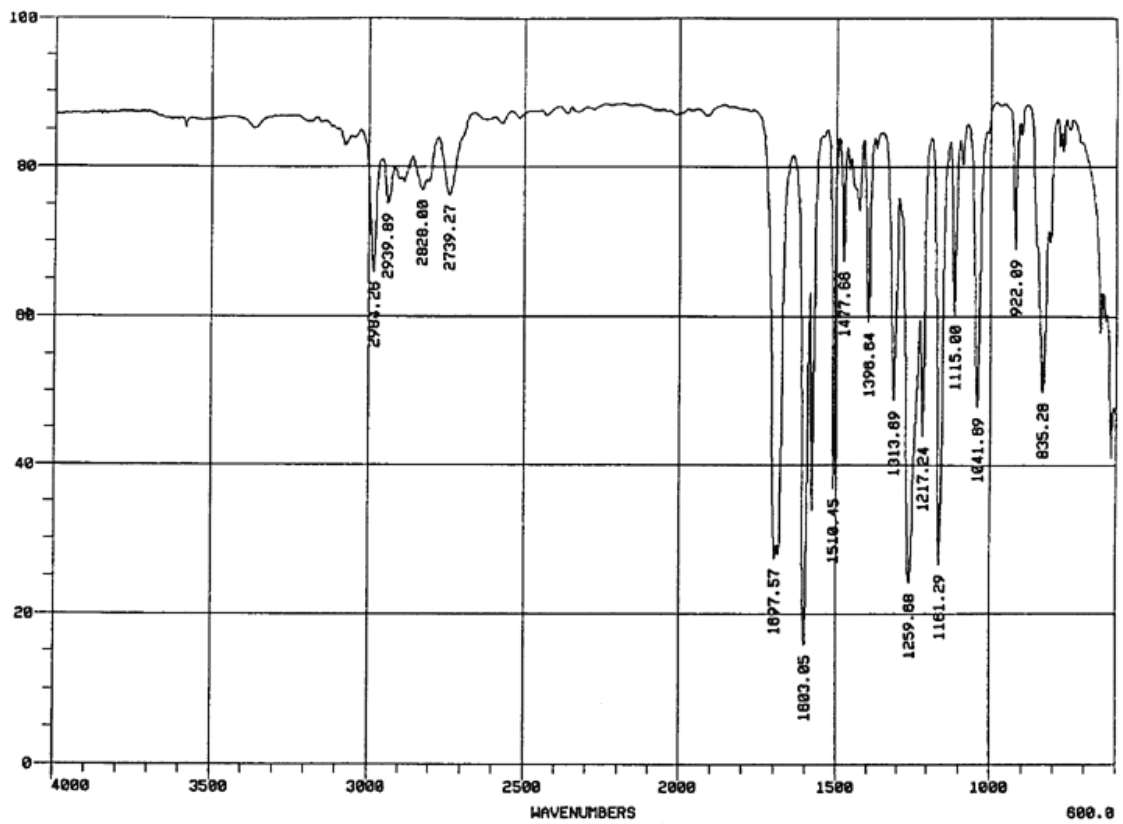
10 p

8. En molekyl med molmassan 150 uppvisar följande spektra. Rita strukturen för molekylen och ange hur du har kommit fram till denna struktur (siffran ovanför varje topp motsvarar integralen).

$^1\text{H-NMR}$:



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
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$	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


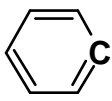
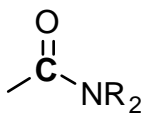
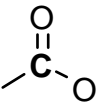
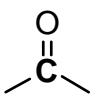
H. Hart, *Organic Chemistry, A Short Course*, eighth edition, Houghton Mifflin, 1991.

* 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, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ och <i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1380-1385 1365-1370 1385-1395 ~1365	(s) (s) (m) (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) och R ₂ C=CH ₂ (ut-ur-plan C-H böjning)	985-1000 905-920 880-900	(s) (s) (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)
$\text{C}\equiv\text{C}$ (sträck)	2100-2260	(v)
D. Aromat		
Ar-H (sträck)	~3030	(v)
Aromatisk substitutionstyp (ut-ur-plan C-H böjning)		
Monosubstituerad och <i>o</i> -Disubstituerad	690-710 730-770 735-770	(mycket s) (mycket s) (s)
<i>m</i> -Disubstituerad och <i>p</i> -Disubstituerad	680-725 750-810 800-840	(s) (mycket s) (mycket s)
E. Alkoholer, Fenoler och Karboxylsyror		
O-H (sträck)		
Alkoholer, fenoler (utspädd lösning)	3590-3650	(skarp, v)
Alkoholer, fenoler (vätebundna, ej utspädd lösning)	3200-3550	(bred, s)
Karboxylsyror (vätebundna, ej utspädd lösning)	2500-3000	(bred, v)
F. Aldehyder, Ketoner, Estrar, Karboxylsyror och Amider		
C=O (sträck)	1630-1780	(s)
Aldehyder	1690-1740	(s)
Ketoner	1680-1750	(s)
Estrar	1735-1750	(s)
Karboxylsyror	1710-1780	(s)
Amider	1630-1690	(s)
G. Aminer		
N-H	3300-3500	(m)
H. Nitriler		
$\text{C}\equiv\text{N}$	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	
$^1\text{H}^2$	0.015	2.0140
B	10.811	
$^5\text{B}^{10}$	19.78	10.0129
$^5\text{B}^{11}$	80.22	11.00931
C	12.01115	
$^6\text{C}^{12}$	98.89	12
$^6\text{C}^{13}$	1.11	13.00335
N	14.0067	
$^7\text{N}^{14}$	99.63	14.0037
$^7\text{N}^{15}$	0.37	15.00011
O	15.9994	
$^8\text{O}^{16}$	99.759	15.99491
$^8\text{O}^{17}$	0.037	16.99913
$^8\text{O}^{18}$	0.204	17.99916
F	18.9984	
$^9\text{F}^{19}$	100	18.9984
S	32.064	
$^{16}\text{S}^{32}$	95.0	31.97207
$^{16}\text{S}^{33}$	0.76	32.97146
$^{16}\text{S}^{34}$	4.22	33.96786
$^{16}\text{S}^{36}$	0.014	35.96709
Cl	35.453	
$^{17}\text{Cl}^{35}$	75.53	34.96885
$^{17}\text{Cl}^{37}$	24.47	36.96590
Br	79.909	
$^{35}\text{Br}^{79}$	50.54	78.9183
$^{35}\text{Br}^{81}$	49.46	80.9163
I	126.9044	
$^{53}\text{I}^{127}$	100	126.9044

