

Skrivning i Oorganisk och organisk kemi för Bt3 och K2, KOK080

Tid: Lördagen den 19 mars 2011, kl 14 - 18.

Plats: V

Lärare: Jerker Mårtensson

Nina Kann, tel: 0705 162172 eller anknytning 3070

Lars Öhrström

Hjälpmedel: Molekylmodeller.

Miniräknare

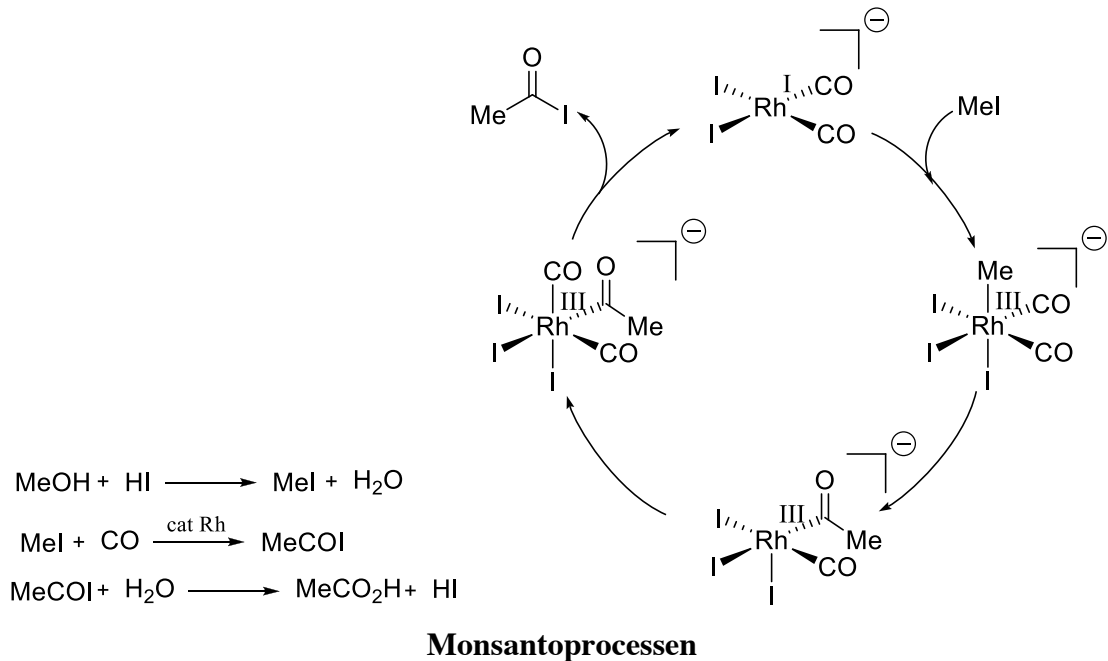
Skrivningen omfattar kapitel 16 i *Chemical Principles: The Quest for Insight*, 2:a eller 3:e upplagan, W. H. Freeman and Company, New York, 2002 (2005), P. W. Atkins och L. L. Jones och kapitlen 8.6-8.14, 9.1-9, 9.10, 9.12-15, 10-12 13.2-3, 16-19 och Special Topic I i boken *Organic Chemistry*, 7:e 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.

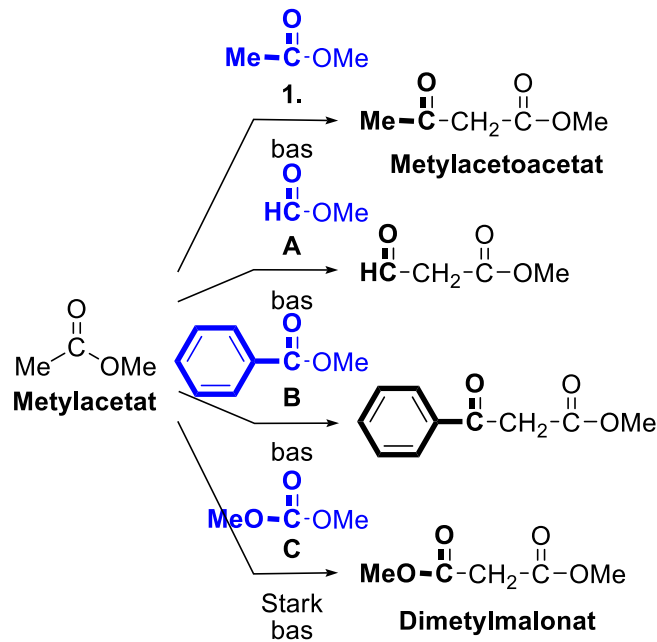
OBS! Frågorna är EJ ordnade efter svårighetsgrad. Läs därför igenom HELA skrivningen innan du börjar svara!

Lycka till!

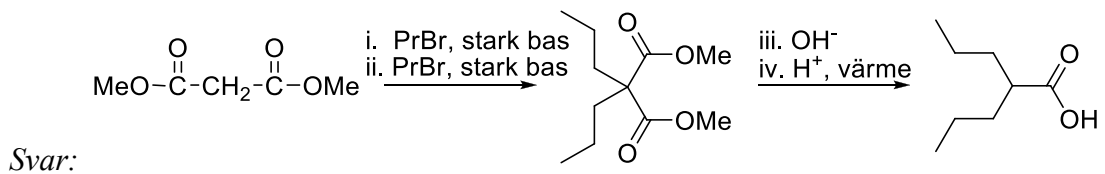
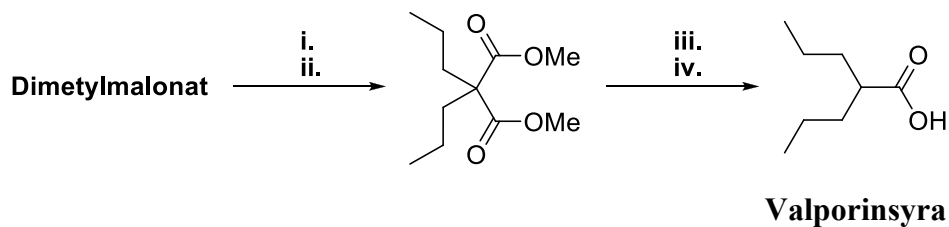
1. Metylacetat produceras i stora mängder och används både som lösningsmedel och råvara för framställning av mer komplexa föreningar. Metylacetat produceras bl a som en biprodukt i Monsanto processen vid ättiksyratillverkning från metanol.



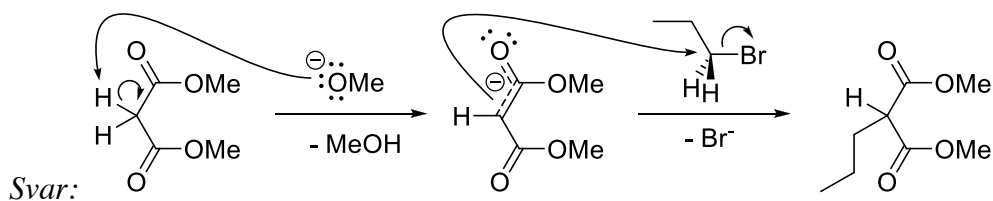
- a. Förklara hur metylacetat (see figur nedan) bildas under denna process. (2 p)
Svar: $\text{MeCOI} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{MeCO}_2\text{Me} + \text{HI}$
- b. Antag att du vill öka mängden av metylacetat som bildas vid Monsanto processen. Hur skulle du förändra reaktionsbeteingelserna? (2 p)
Svar: Öka mängden metanol och avlägsna bildat vatten.
- c. Nedan visas ett antal föreningar som tillverkas från metylacetat. Översta föreningen, metylacetoacetat, tillverkas genom att låta metylacetat reagera med sig självt i närvaro av stark bas. Visa strukturen för respektive reaktant **A** – **C** som krävs för produktion av de övriga tre föreningarna. (4 p)



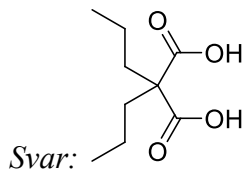
- d. Salter av valproinsyra (se nedan) kallas valproater. De har antiepileptisk verkan och används som aktiv substans i läkemedel mot epilepsi. Valporinsyra kan tillverkas från dimetylmalonat (se uppgift c ovan) enligt syntessekvensen nedan. Ange nödvändiga reagens **i** – **iv**. Observera att uppsättningen reagens **i** och **ii** är samma, dvs samma reaktion utförs två gånger. (4 p)



- e. Visa mekanismen för reaktionen mellan dimetylmalonat och reagensen **i**. (2 p)



- f. Visa strukturen för föreningen efter reaktionen med reagensen **iii**. (2 p)



- g. Både i uppgift c och som ett av flera reagens i **i** och **ii** har du använt *stark bas*. Vilken bas bör du välja? Förklara kort varför du gjort det val du gjort. (2 p)

Svar: *Metoxidjonen MeO⁻ bör väljas som bas eftersom nukleofil substitution på estrarna ger startmaterialet som produkt.*

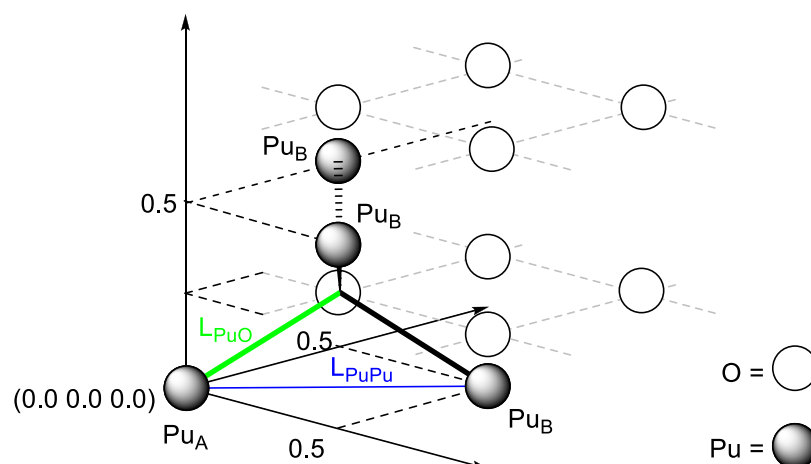
18 p

2. PuO₂ kristalliserar i en kubisk enhetscell med $a = 5.4 \text{ \AA}$ och med atomerna i följande positioner:

Pu 0.0 0.0 0.0	O 0.25 0.25 0.25	O 0.25 0.25 0.75
Pu 0.0 0.5 0.5	O 0.75 0.25 0.25	O 0.75 0.25 0.75
Pu 0.5 0.5 0.0	O 0.25 0.75 0.25	O 0.25 0.75 0.75
Pu 0.5 0.0 0.5	O 0.75 0.75 0.25	O 0.75 0.75 0.75

Beräkna:

- a. Det kortaste Pu-O och Pu-Pu avstånden) (4 p)



Koordinaterna är så kallade fraktionella koordinater vilket betyder att de anger andelen av sidorna i enhetscellen, dvs $x = 1$ motsvarar 5.4 \AA från origo

Pu-Pu avståndet L_{PuPu} :

$$L_{PuPu}^2 = (xa)^2 + (ya)^2 = (0.5 \cdot 5.4)^2 + (0.5 \cdot 5.4)^2 \Rightarrow L_{PuPu} = 3.818 \text{ \AA}$$

Pu-O avståndet L_{PuO} :

$$L_{PuO}^2 = \left(\frac{1}{2} L_{PuPu}\right)^2 + (za)^2 = \left(\frac{3.818}{2}\right)^2 + (0.25 \cdot 5.4)^2 \Rightarrow L_{PuO} = 2.338 \text{ \AA}$$

b. Hur många PuO_2 enheter som finns i enhetscellerna. (4 p)

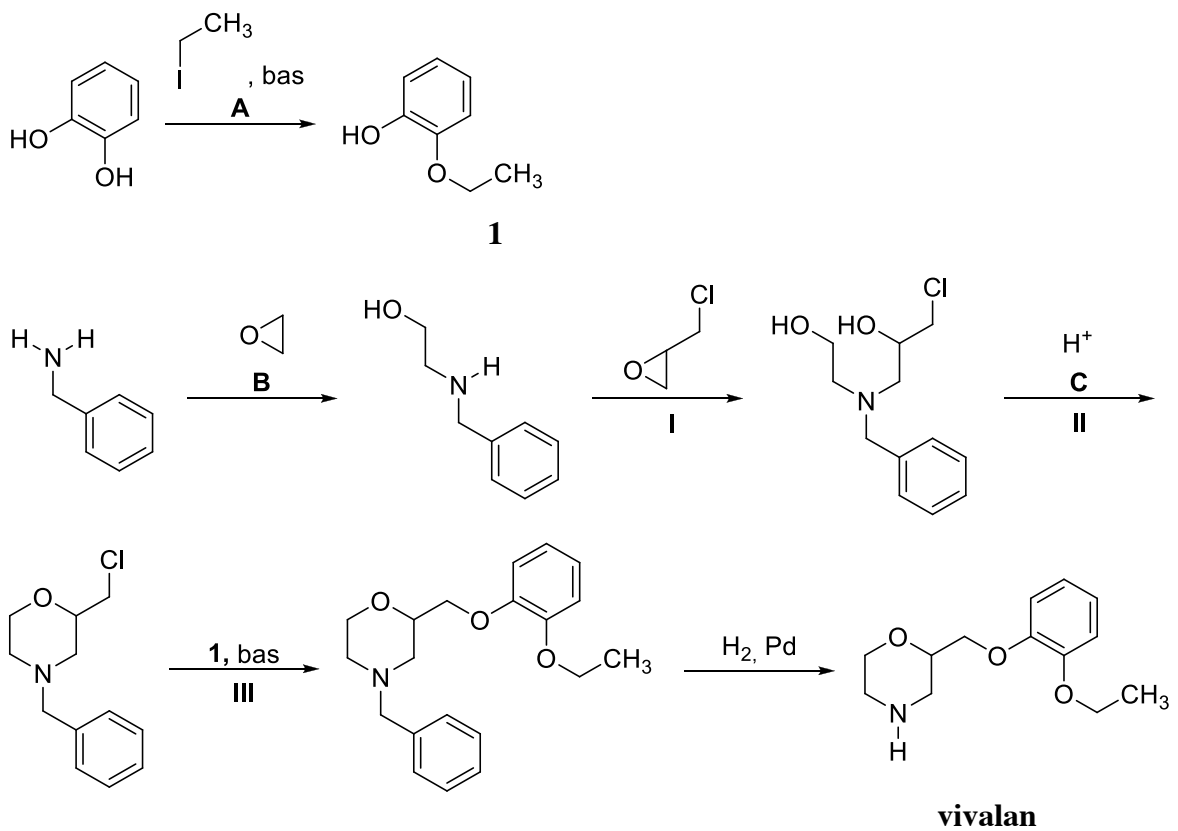
4 st (i enhetscellen finns åtta syren och fyra plutonium [8 st Pu_A + 6 Pu_B :

$$8 \frac{1}{8} + 6 \frac{1}{2} = 4].$$

c. Hur många Pu som finns kring varje O och vilken geometri de bildar. (4 p)

Fyra plutonium kring varje syre vilket ger en tetraedrisk geometri.

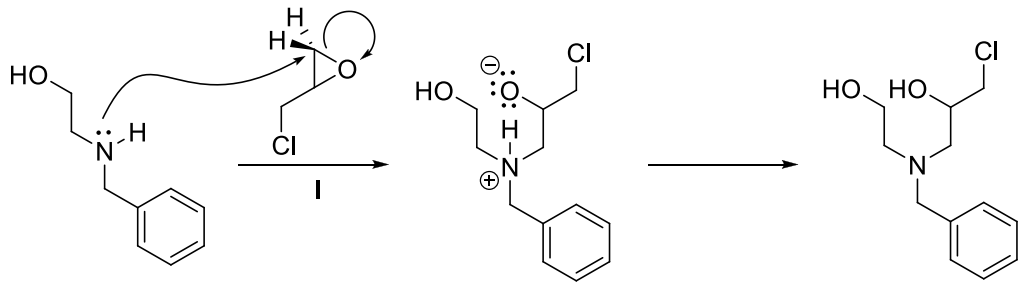
3. Det antidepressiva läkemedlet vivalan har tillverkats enligt nedanstående syntessekvens.



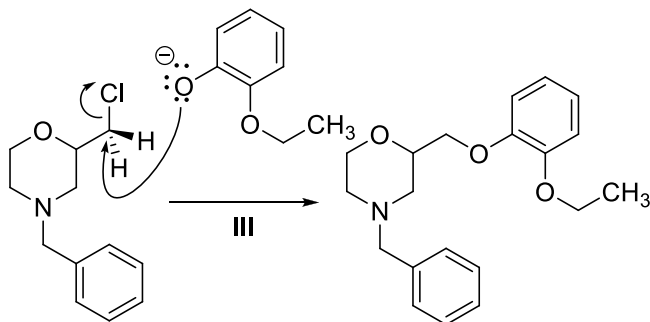
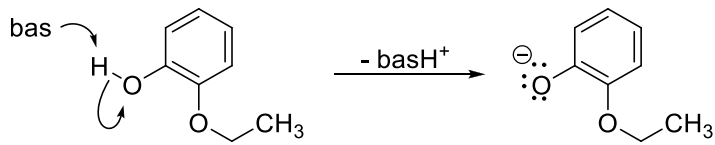
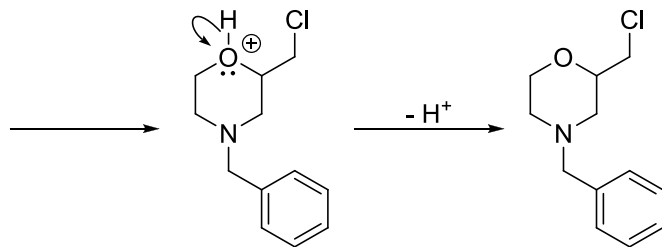
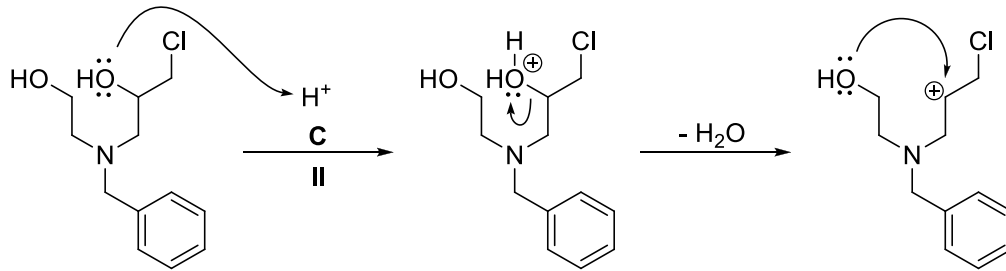
a. Komplettera ovanstående schema med nödvändiga reaktanter och reagens A – C. (5 p)

Svar: Se ovan

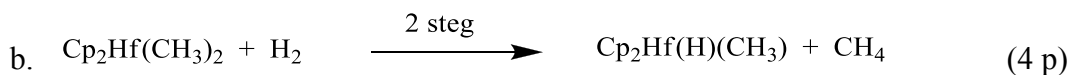
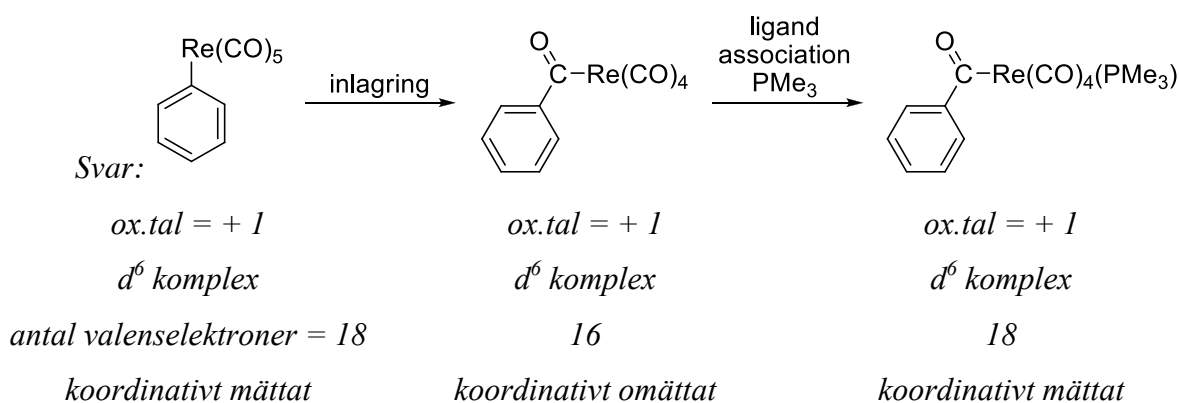
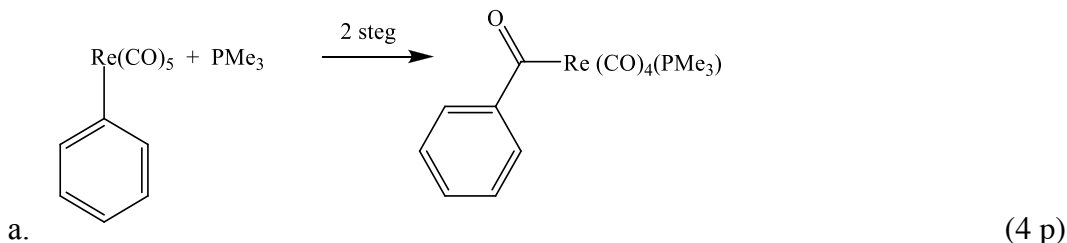
b. Visa mekanismerna för reaktionerna markerade med I – III i schemat ovan. (9 p)



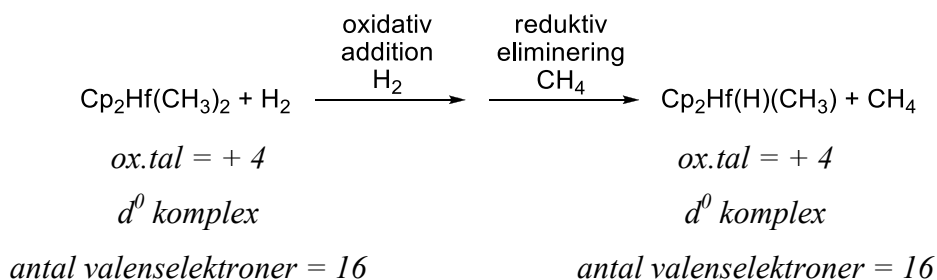
Svar:



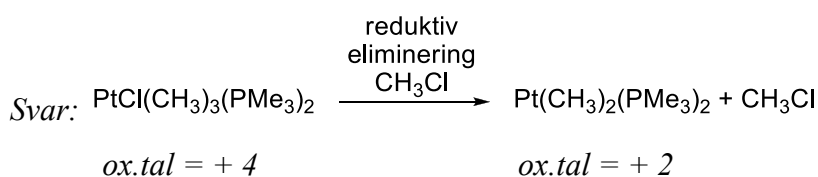
4. Ett Ange vilka typer av metallorganiska reaktioner det är frågan om i reaktionerna nedan (oxidativ addition, reduktiv eliminering, ligand association, ligand dissociation, inlagring, "deinsertion"). Ibland är det fråga om flera reaktionssteg (anges på pilarna). Ange isåfall i vilken ordning reaktionerna sker (tips! tänk på 18-elektronregeln).



Svar: Med ovan givna elementarsteg måste det ske enligt nedan

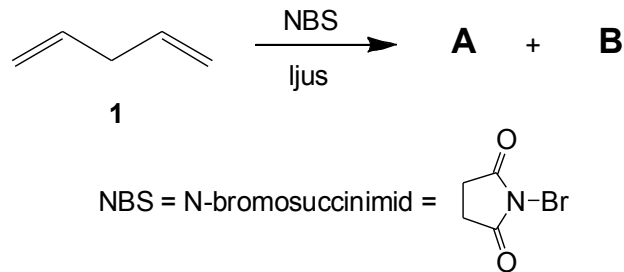


Komplexen är *d*⁰ komplex och kan därför inte genomgå oxidativ addition och den faktiska mekanismen är en annan.

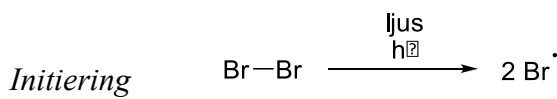


5.

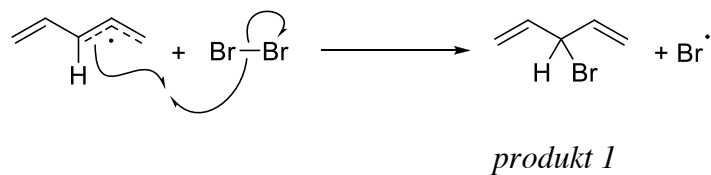
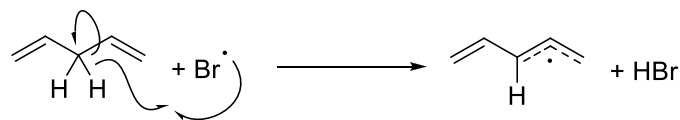
- a. Vilka produkter bildas när molekylen **1** genomgår en *allylisk* brominering m.h.a. *N*-bromosuccinimid och ljus? Visa med mekanismer vad som sker. (Obs! *monobrominering*). (6 p)



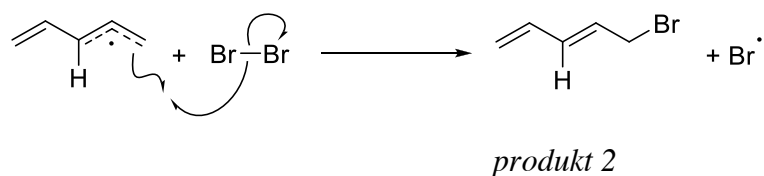
Svar:



Propagering



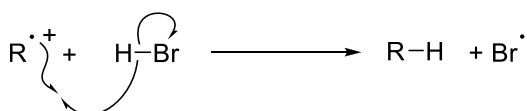
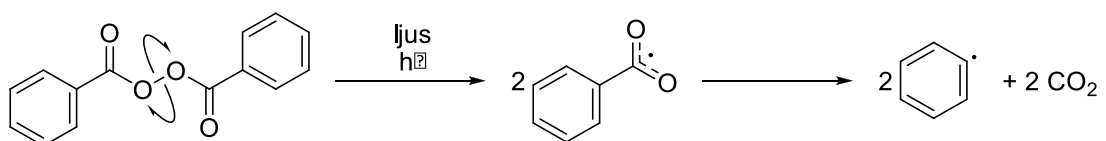
eller



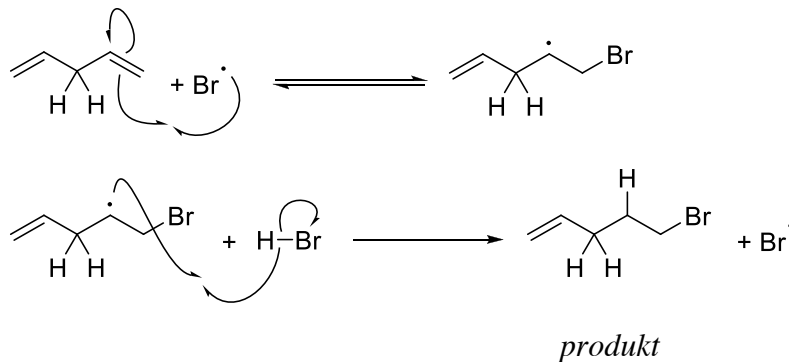
- b. Vad bildas om **1** behandlas med HBr i närvaro av benzoylperoxid och ljus? Visa med mekanismer vad som sker. (4 p)

Svar:

initiering



Propagering

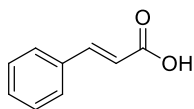


10 p

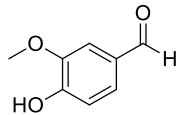
6. Nedan visas ett ^1H NMR spektra för en naturprodukt. Signaler vid 7.26, 1.56 samt 0.0 ppm härrör från CHCl_3 , H_2O och $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, och kan ignoreras.

a. Vilken av naturprodukterna nedan passar bäst ihop med spektrat? Motivera! (6 p)

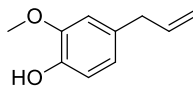
Toppar: 6.84 ppm (dublett); 6.70-6.66 (2 överlagrade signaler, dvs. singlett + dublett); 6.00-5.90 (multiplett); 5.48 (singlett); 5.10-5.03 (multiplett); 3.87 (singlett); 3.32 (dublett)



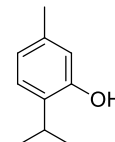
kanelsyra
(från kanel)



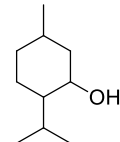
vanillin
(från vanilj)



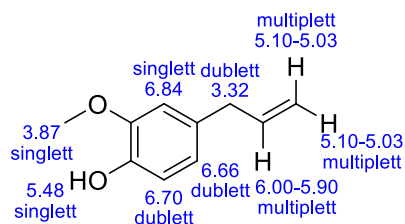
eugenol
(från nejlika)



tymol
(från timjan)



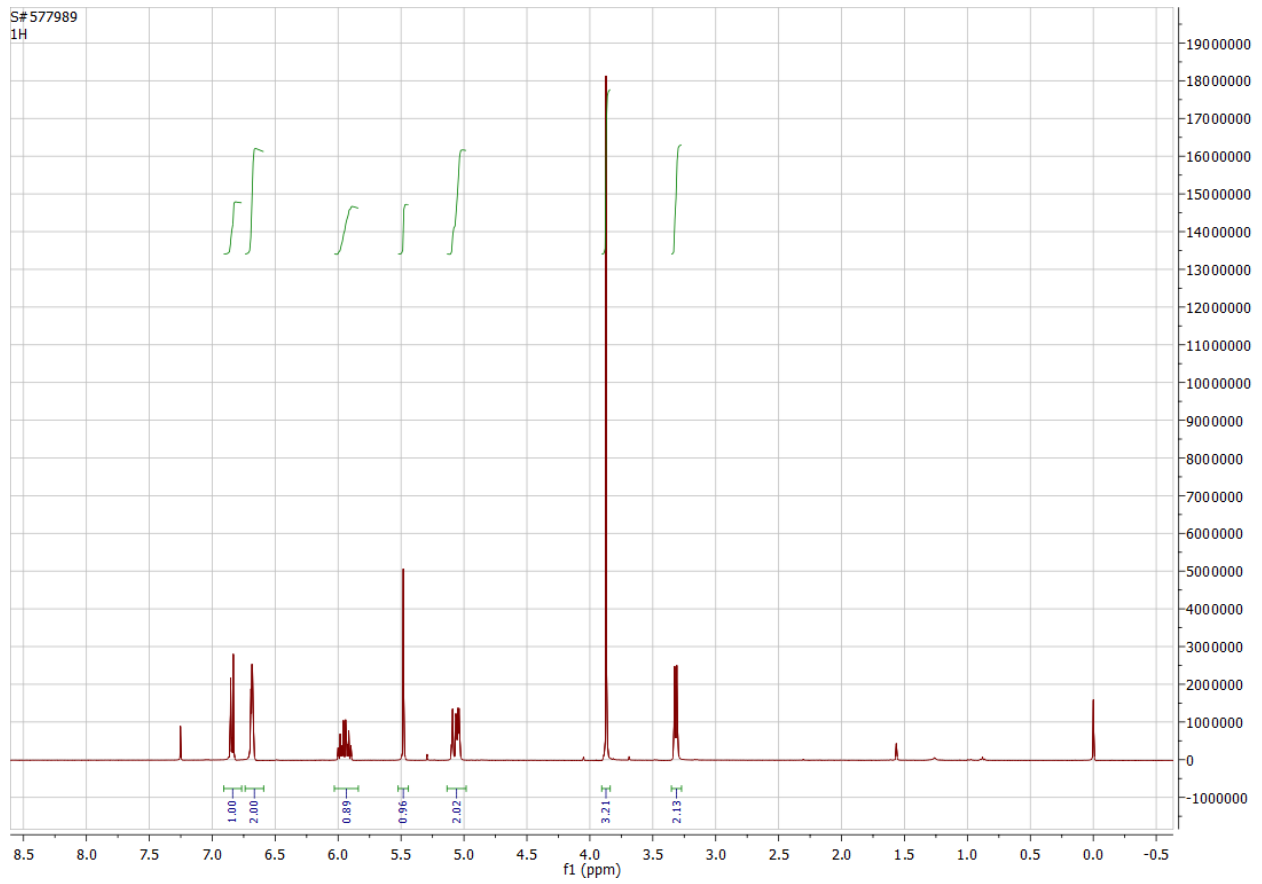
mentol
(från pepparmint)



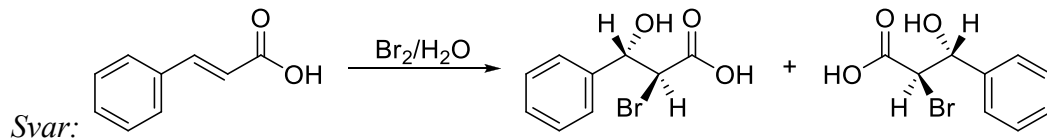
Svar: har totalt 12 väten varav nio kemiskt olika, dvs ger upphov till nio signaler. Integralerna stämmer med 12 väten. Vissa signaler överlappar varför det blir färre än nio "toppar".

Kanelsyra och vanilin innehåller åtta väten vardera, tymol 14 och mentol 20 varför ingen av dessa kan stämma.

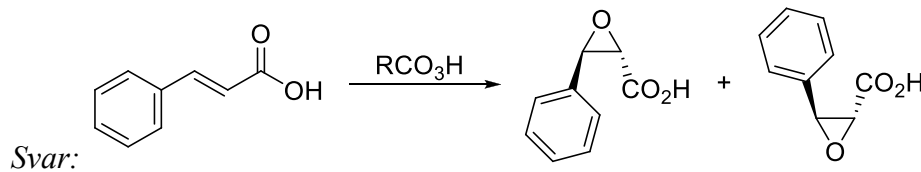
¹H NMR:



b. Vad bildas om kanelsyra behandlas med Br₂ i vatten. (2 p)



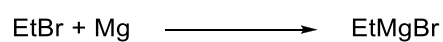
c. Vad händer om kanelsyra istället får reagera med en persyra (RCOOOH)? (2 p)

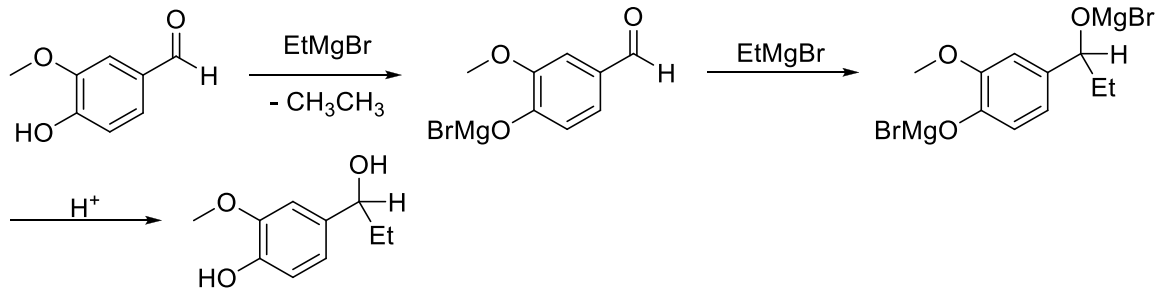


d. Vanillin behandlas med två ekvivalenter etylbromid och ett överskott av magnesium?

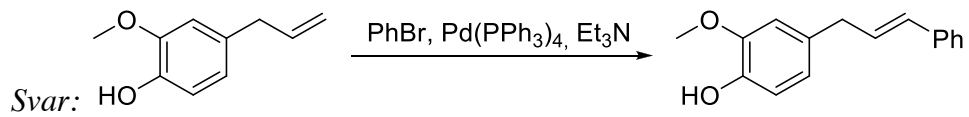
Varför behövs två ekvivalenter etylbromid? (2 p)

Svar:

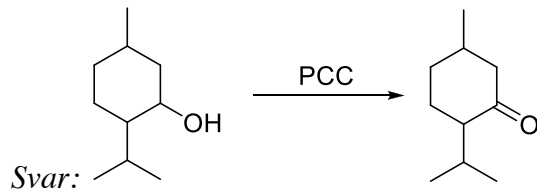




- e. Eugenol får reagera med PhBr , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ och Et_3N ? (2 p)



- f. Mentol behandlas med PCC (pyridiniumklorokromat)? (2 p)


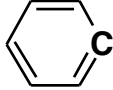
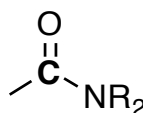
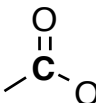
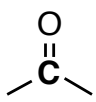


Approximativa kemiska skift (δ) för proton relativt tetrametylsilan (TMS)

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.

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, $\text{N}\equiv\text{C}-$	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 (cm^{-1})	Intensitet
A. Alkyl		
$\text{C}-\text{H}$ (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)
	och ~ 1365	(s)
B. Alken		
$\text{C}-\text{H}$ (sträck)	3010-3095	(m)
$\text{C}=\text{C}$ (sträck)	1620-1680	(v)
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (ut-ur-plan $\text{C}-\text{H}$ böjning)	985-1000	(s)
	och 905-920	(s)
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (ut-ur-plan $\text{C}-\text{H}$ böjning)	880-900	(s)
<i>cis</i> - $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (ut-ur-plan $\text{C}-\text{H}$ böjning)	675-730	(s)
<i>trans</i> - $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (ut-ur-plan $\text{C}-\text{H}$ 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 $\text{C}-\text{H}$ 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		
$\text{C}=\text{O}$ (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		
$\text{C}\equiv\text{N}$	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_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

The periodic table is organized into several key categories:

- alkali metals I A**: Group 1 elements (H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr).
- alkaline earth metals II A**: Group 2 elements (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra).
- noble gases**: Group 18 elements (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).
- nonmetals**: Elements in groups 14-17.
- transition metals**: Groups 3-10, including subgroups I B, II B, VIII, and IX B.
- rare earth elements—Lanthanide series**: Elements 57-71 (La to Lu).
- actinide series**: Elements 89-103 (Ac to Lr).

Period	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	noble gases
1	H (1.01)							He (4.00)
2	Li (6.94)	Be (9.01)						Ne (20.18)
3	Na (22.99)	Mg (24.31)						Ar (39.95)
4	K (39.10)	Ca (40.08)						Kr (83.80)
5	Rb (85.47)	Sr (87.62)						Xe (131.29)
6	Cs (132.91)	Ba (137.33)						Rn (222)
7	Fr (223)	Ra (226.03)						

III A	IV A	V A	VI A	VII A
B (10.81)	C (12.01)	N (14.01)	O (16.00)	F (19.00)
Al (26.98)	Si (28.09)	P (30.97)	S (32.07)	Cl (35.45)
Ga (69.72)	Ge (72.61)	As (74.92)	Se (78.96)	Br (79.90)
In (114.82)	Sn (118.71)	Sb (121.74)	Te (127.60)	I (126.90)
Tl (204.38)	Pb (207.2)	Bi (208.98)	Po (209)	At (210)

I B	II B	VIII	IX B
Cu (63.55)	Zn (65.39)		
Ni (58.70)			
Pd (106.4)			
Pt (195.08)			
Au (196.97)			

III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX B
Sc (44.96)	Ti (47.88)	V (50.94)	Cr (52.00)	Mn (54.95)	Fe (55.85)	Cu (63.55)
Y (88.91)	Zr (91.22)	Nb (92.91)	Mo (95.94)	Tc (98)	Ru (101.07)	Ni (58.70)
La (138.91)	Hf (178.49)	Ta (180.94)	W (183.85)	Rh (102.91)	Pd (106.4)	Cu (63.55)
	Rf (261)	Db (262)	Sg (263)	Pt (195.08)	Ag (107.87)	Ni (58.70)
				Ir (222)	Au (196.97)	Ni (58.70)

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.4	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
227.03	232.04	231.04	238.03	237.05	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Livermorium