

Skrivning i Oorganisk och organisk kemi för Bt3 och K2

KOK080, 120310, 14.00 - 18.00

Lärare: Lars Öhrström, 2871, Jerker Mårtensson, Nina Kann

Hjälpmedel: Molekylmodeller och Miniräknare

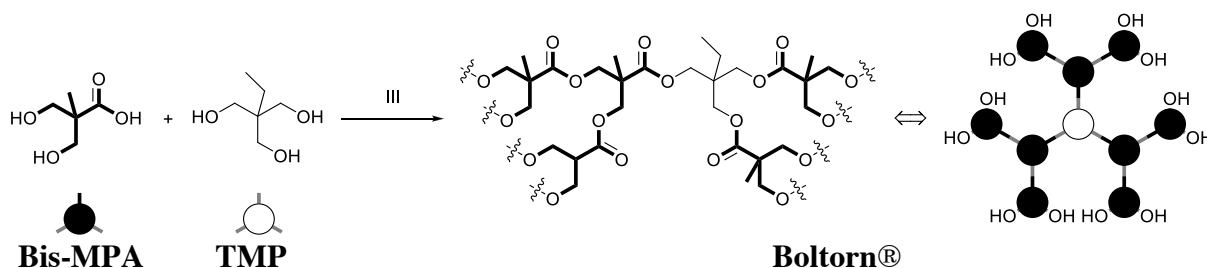
Skrivningen omfattar totalt 80 poäng. För godkänt krävs 40 poäng. Slutbetyg 4 respektive 5 kan erhållas på två sätt: (1) betyg 4 (53 poäng eller mer) eller 5 (66 poäng eller mer) erhålles på den skriftliga tentamen eller (2) betyg 3 eller 4 erhålles på tentamen men höjs till slutbetyg 4 respektive 5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

Lycka till!

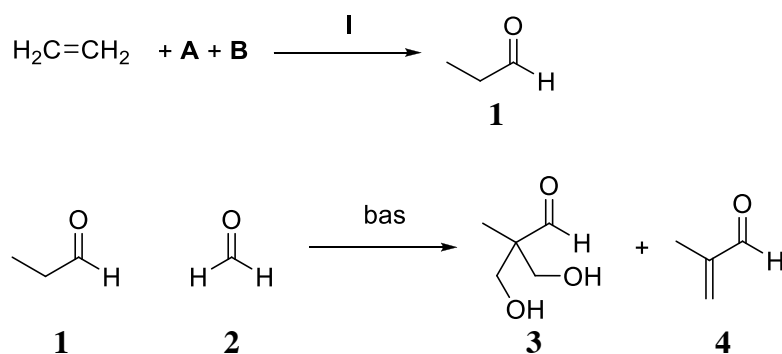
1.

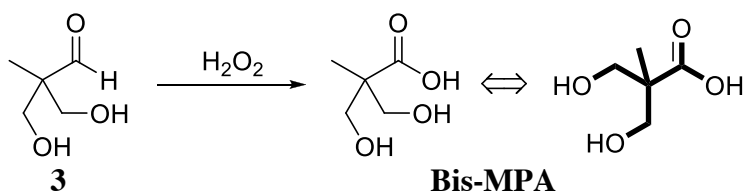
Perstorp tillverkar en rad produkter för högpresterande polymera material. Bland annat den dendritiska oligomera polyolen Boltorn®. Denna används som utgångsmaterial för syntes av oligoakrylater som efter polymerisation ger mycket hård "coating" (ytmodifiering) med god vidhäftningsförmåga. Boltorn® tillverkas från triol **TMP** (trimetylolpropane) och ett överskott **Bis-MPA** (dimetylolpropanoic acid) enligt nedanstående schema där också en schematisk bild av den dendritiska strukturen av Boltorn® visas.



a) Skulle du välja basiska eller sura betingelser (III) för att tillverka Boltorn® från **Bis-MPA** och **TMP**? För poäng krävs en tydlig motivering till ditt val av reaktionsbetingelser. (3 p)

b) Dimetylolpropansyra (**Bis-MPA**) ovan kan tillverkas från eten enligt nedanstående schema. Rita upp strukturen för de två andra reaktanterna **A** och **B** som krävs (2 p)

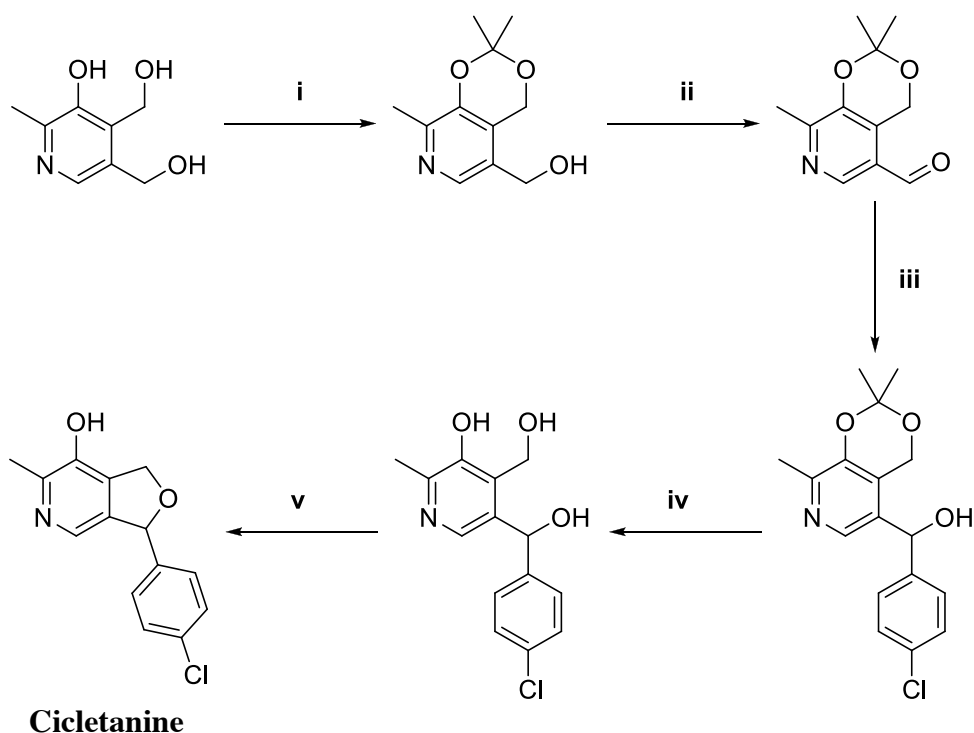




- c) Vilken typ av reagens/förening **I** krävs för att tillverka propanal (**1**) från eten, **A** och **B**? (2 p)
 d) Visa mekanismen för bildandet av 2,2-dimetylolpropanal (**3**) från propanal (**1**) och formaldehyd (**2**) under basiska betingelser. (6 p)

2.

Cicletanine är ett urindrivande och blodtryckssänkande läkemedel. Det kan tillverkas enligt nedanstående reaktionsschema.

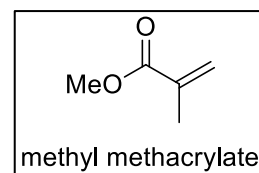


- a) Ange nödvändiga reaktanter och reagens för stegen **i-v**. (8 p)
 b) Beskriv mer ingående hur du rent praktiskt skulle utföra steg **iii**. Ställs några särskilda krav på reaktionsbetingelser och i så fall varför? (3 p)

3.

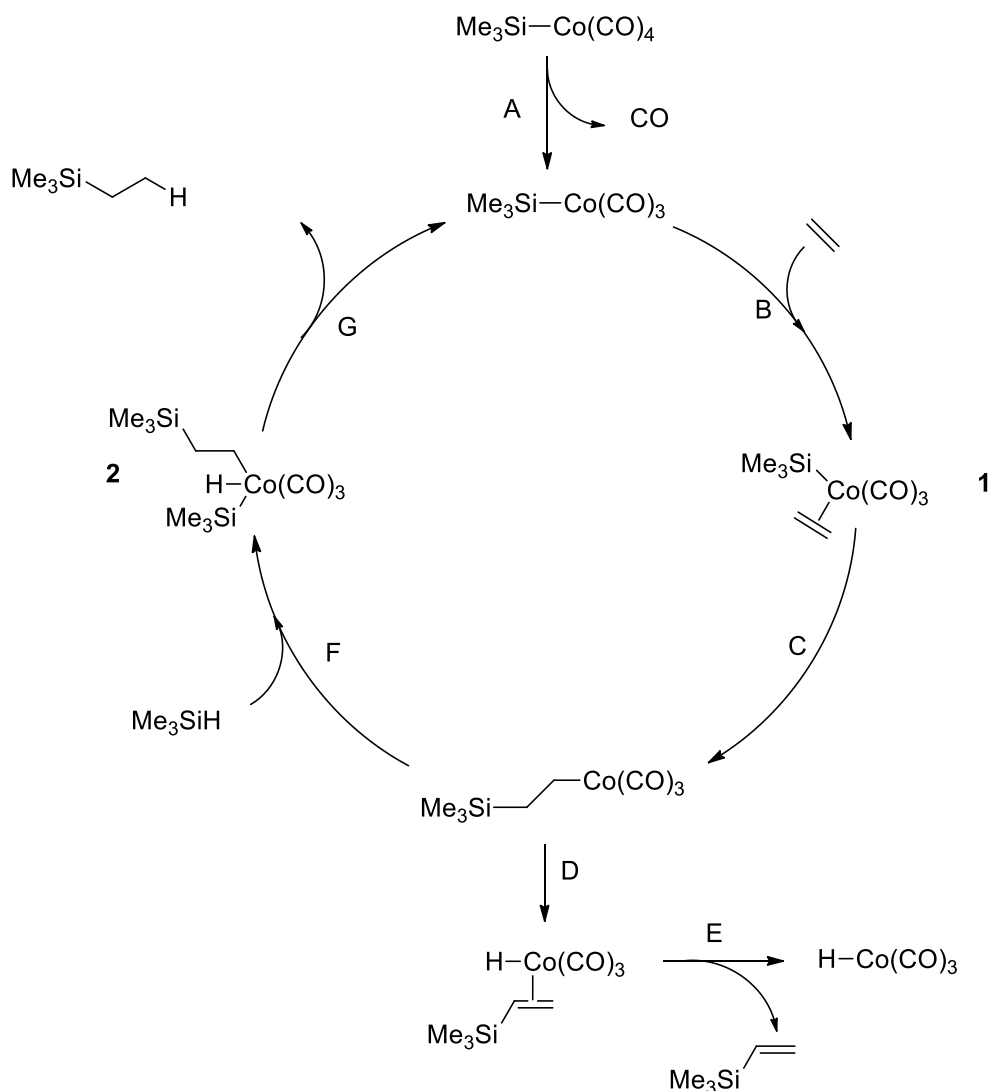
Butan kan reagera med Cl_2 för att bilda klorbutan via en radikalreaktion.

- a) Visa alla delsteg i denna halogenering, dvs. initiering, propagering samt två olika termineringssteg. Endast ljus behövs för att initiera denna reaktion. (6 p)
 b) Vilken isomer av klorbutan bildas som huvudprodukt? (1 p)
 c) I vissa typer av radikalreaktioner behövs en kemisk initiator för att starta reaktionen. Ge ett exempel på en sådan initiator. (1 p)
 d) Plexiglas bildas genom polymerisation av metylmetakrylat (se höger). Visa strukturen för den polymer som bildas. (2 p)



4.

Hydrosilylering är ett sätt att funktionalisera alkener för att bilda kiselinnehållande föreningar.



a) Klassificera alla reaktionsstegen A-G när eten reagerar med trimetylsilan i närvaro av en koboltkarbonyl-katalysator. Välj mellan oxidativ addition / reaktiv eliminering / ligandassociation / liganddissociation / inlagring / β -hydrideliminering. (7 p)

b) Vilket oxidationstal har kobolt i komplexen 1 och 2. (Me_3Si^- har laddningen -1 och donerar 2 elektroner). (2 p)

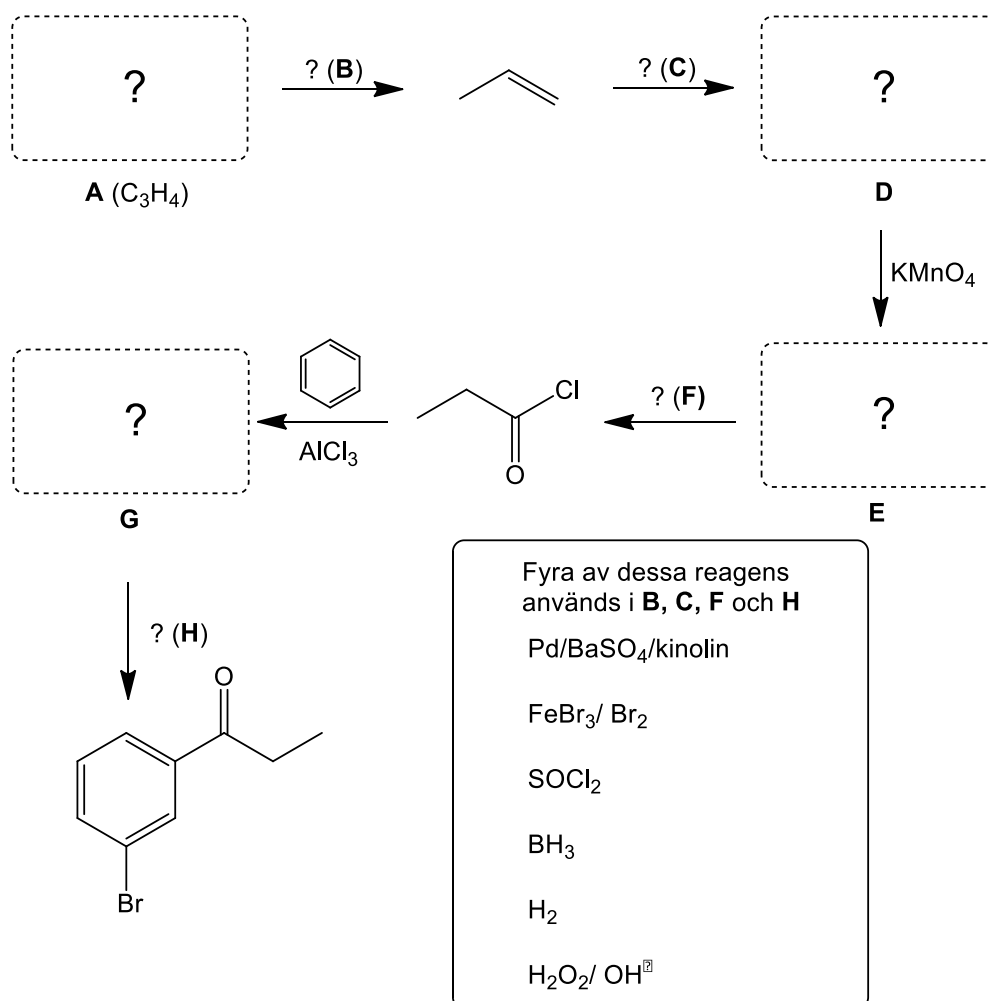
c) Visa att komplexet 1 uppfyller 18-elektron regeln (1 p)

5.

$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(1,4\text{-cyklooktadien})]^+$ reagerar med vätgas och bildar en hydrid. Rita tydliga bilder av de tre isomera komplexjoner som kan bildas i reaktionen och ange vilken typ av isomerer de är. (6p)

6.

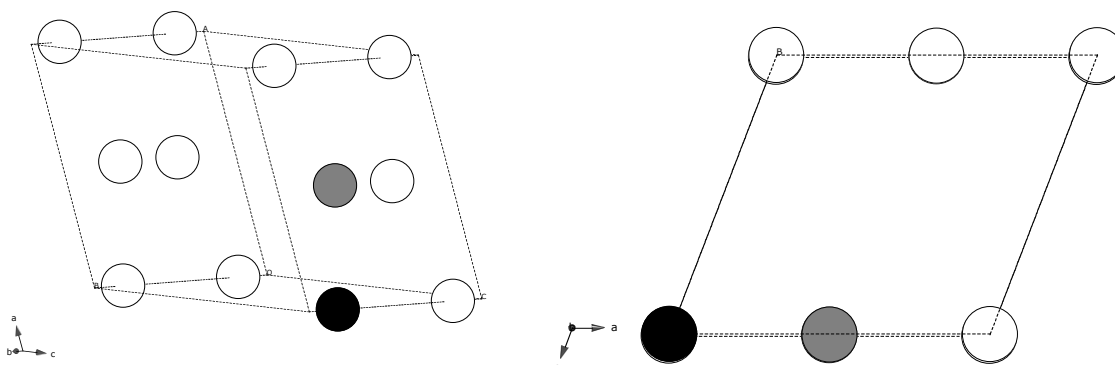
Fullborda följande reaktionsschema. Varje reagens kan bara användas en gång men vissa steg kan behöva två reagens.(10p)



7.

Rodium är en viktig komponent i många katalysatorer och för framställning av dessa används ofta ett violett/vinrött pulver som man tar ur en burk med etiketten " $RhCl_3 \cdot xH_2O$ " (som alltså anger något slags bruttosammansättning).

a) Nedan visas enhetscellen med atompositionerna för rhodium (två olika vyer) i kristaller av vattenfritt $RhCl_3$. Ange de fraktionella koordinaterna för den grå och den svarta atomen. (2p)



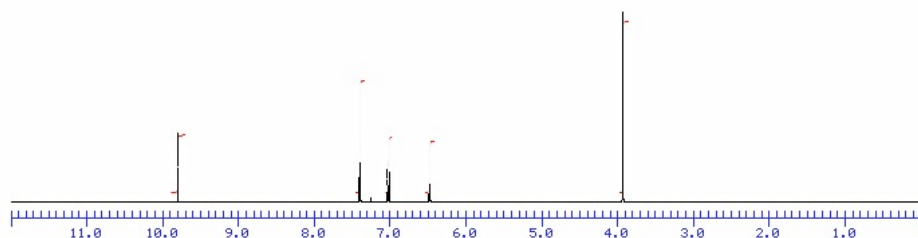
b) Med hjälp av ^{103}Rh -NMR kan man lätt konstatera att $^{\circ}\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ löst i vatten innehåller många olika neutrala och laddade komplex, och dessutom i olika proportioner beroende på tillverkare. Rita upp dess sex av dessa komplex(joner). (6p)

c) Hur förklara man att vatten står över kloridjonerna i den spektrokemiska serien, dvs att vatten ger ett starkare ligandfält. (2p)

8.

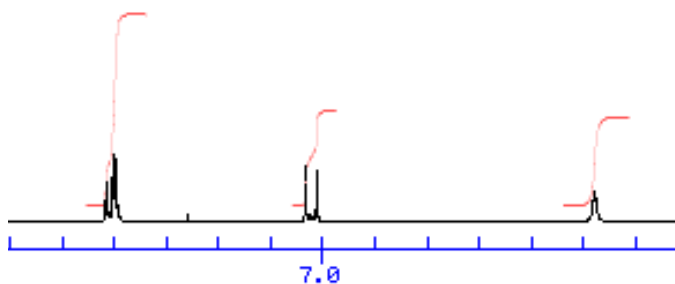
En substans har molekylformeln $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ och uppvisar följande spektra vid analys. Ange substansens struktur.

^1H NMR

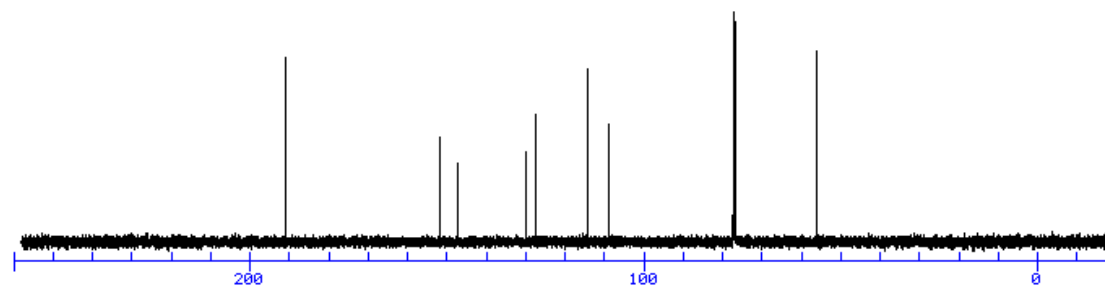


Integralerna för respektive topp är: 9.8 ppm (singlett, 1 proton), 7.4 ppm (2 protoner), 7.0 ppm (dublett, 1 proton), 6.5 ppm (bred, 1 proton), 3.9 ppm (singlett, 3 protoner). Signalen vid 7.4 är i själva verket två överlappande signaler där den ena är en dublett och den andra en singlett.

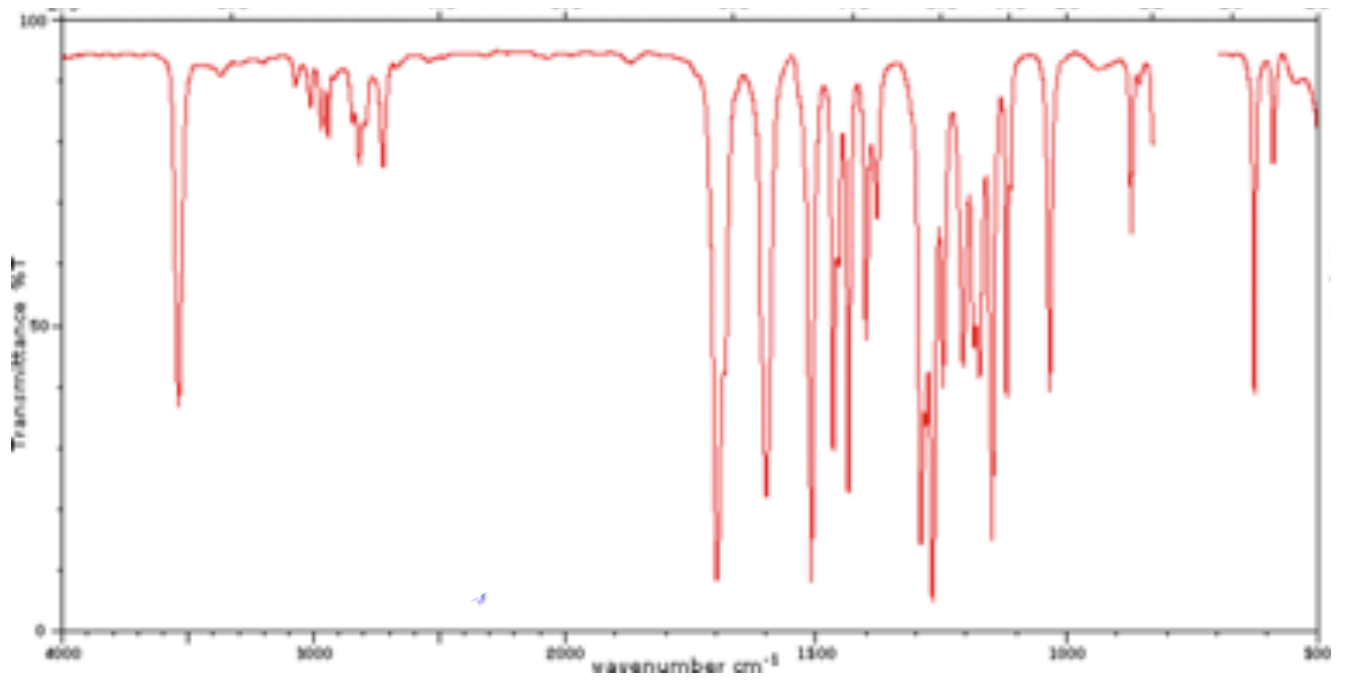
Expansion av området 6.0-8.0 ppm:



^{13}C NMR (signalen vid 77 ppm kommer från CDCl_3)



IR




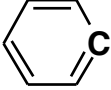
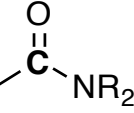
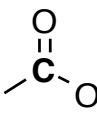

Approximativa kemiska skift (δ) för proton relativt tetrametylsilan (TMS)

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, $\text{N}\equiv\text{C}-$	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		
C-H (sträck)	2853-2962	(m-s)
Isopropyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1380-1385	(s)
<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	och 1365-1370	(s)
och	~1365 (s)	(m)
B. Alken		
C-H (sträck)	3010-3095	(m)
C=C (sträck)	1620-1680	(v)
$\text{R}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ (ut-ur-plan C-H böjning)	985-1000	(s)
	och 905-920	(s)
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (ut-ur-plan C-H böjning)	880-900	(s)
<i>cis</i> - $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (ut-ur-plan C-H böjning)	675-730	(s)
<i>trans</i> - $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (ut-ur-plan C-H böjning)	960-975	(s)
C. Alkyn		
$\equiv\text{C-H}$ (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	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		
$\text{C}\equiv\text{N}$	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
^1H	99.985	1.007825
^2H	0.015	2.0140
B		10.811
^{10}B	19.78	10.0129
^{11}B	80.22	11.00931
C		12.01115
^{12}C	98.89	12
^{13}C	1.11	13.00335
N		14.0067
^{14}N	99.63	14.0037
^{15}N	0.37	15.00011
O		15.9994
^{16}O	99.759	15.99491
^{17}O	0.037	16.99913
^{18}O	0.204	17.99916
F		18.9984
^{19}F	100	18.9984
S		32.064
^{32}S	95.0	31.97207
^{33}S	0.76	32.97146
^{34}S	4.22	33.96786
^{36}S	0.014	35.96709
Cl		35.453
^{35}Cl	75.53	34.96885
^{37}Cl	24.47	36.96590
Br		79.909
^{79}Br	50.54	78.9183
^{81}Br	49.46	80.9163
I		126.9044
^{127}I	100	126.9044

Svar

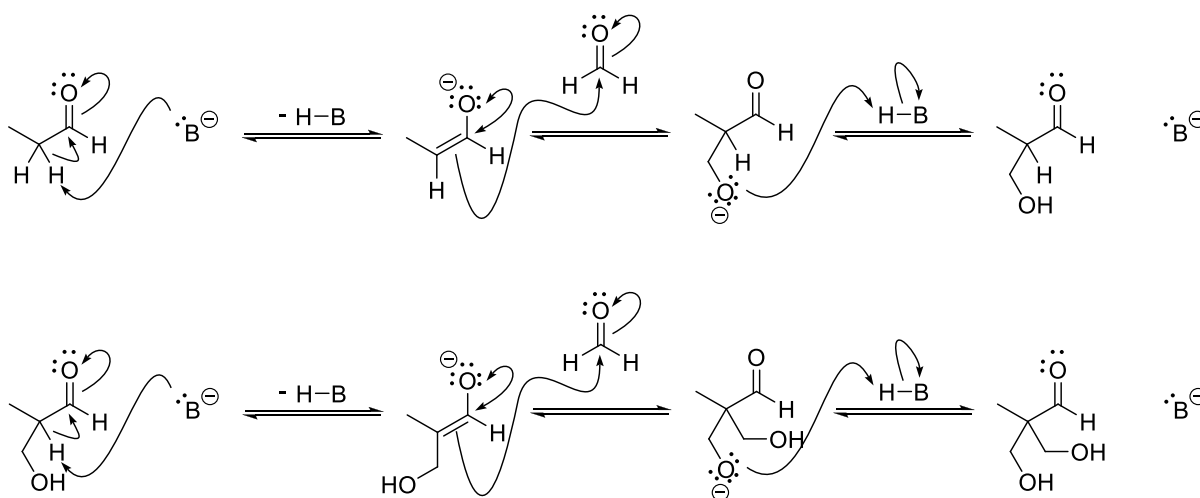
1.

a) **Sura betingelser.** Under basiska betingelser deprotoneras syran och den bildade karboxylatanjonen kan inte fungera som en elektrofil i reaktionen med alkoholen (eller alkolatjon om så starkt basiska betingelser används).

b) CO och H₂

c) Ett 16-elektons övergångsmetallkomplex (hydridkomplex)

d)



2.

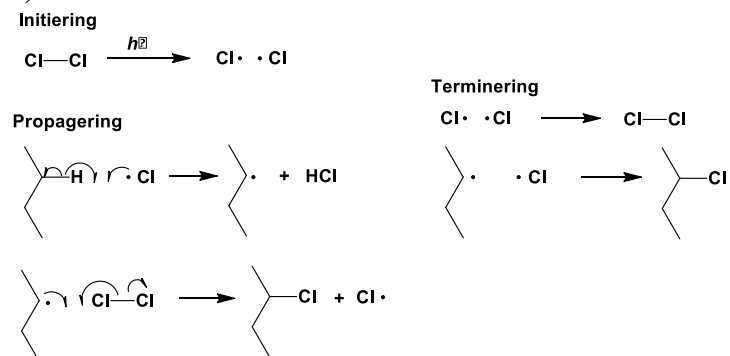
a) : **i.** aceton (CH₃COCH₃) **och** syra, **ii.** oxidationsmedel PCC **och** torra betingelser, **iii.** 1) Mg, Cl-C₆H₄-X (där X = Cl, Br eller I) 2) H⁺ **iv.** vatten **och** syra, **v.** stark syra

b) Magnesiumspån vägs in i en **torr** rundkolv. Torr eter tillsättes och 1-X-4-klorbensen löst i torr eter **tillsättes droppvis** till magnesiumspånen för att undvika för stor värmeutveckling på kort tid. **Om värmeutvecklingen blir för stor kyls rundkolven med vattenbad.** Då all 1-X-4-klorbensen tillsatts återloppskokas reaktionen en stund. Reaktionsblandning får återta rumstemperatur och **aldehyd löst i torr eter tillsättes droppvis.** Återigen återloppskokas reaktionen en stund. Till reaktionen **tillsättes vatten** med (med svag syra) **för att bilda alkoholen** från magnesiumsaltet av produkten.

Fram till tillsatsen av vatten måste all **utrustning**, alla **lösningsmedel**, reaktanter och reagens vara helt **vattenfria!**

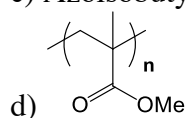
3.

a)



b) 2-Klorbutan, bildas via den stabilare sekundära radikalen (jämfört med 1-klorbutan som behöver en primär radikal för att bildas).

c) Azoisobutyronitril (AIBN) eller benzoylperoxid.



4.

a)

A: Liganddissociation

B: Ligandassociation

C: Inlagring

D: Beta-hydrideliminering

E: Liganddissociation

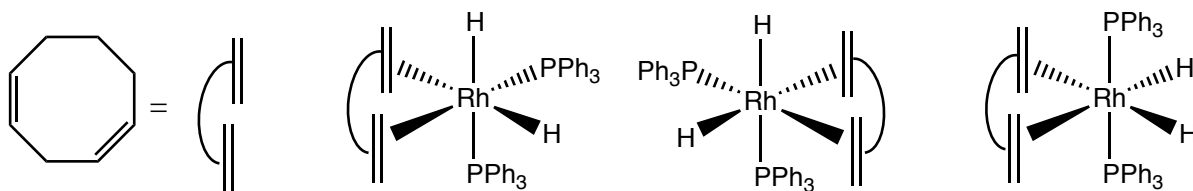
F: Oxidativ addition

G: Reduktiv eliminering

b) 1: Co(I), 2: Co(III)

c) Co(I) har 8 elektroner, varje ligand donerar 2 elektroner \rightarrow 18 elektroner

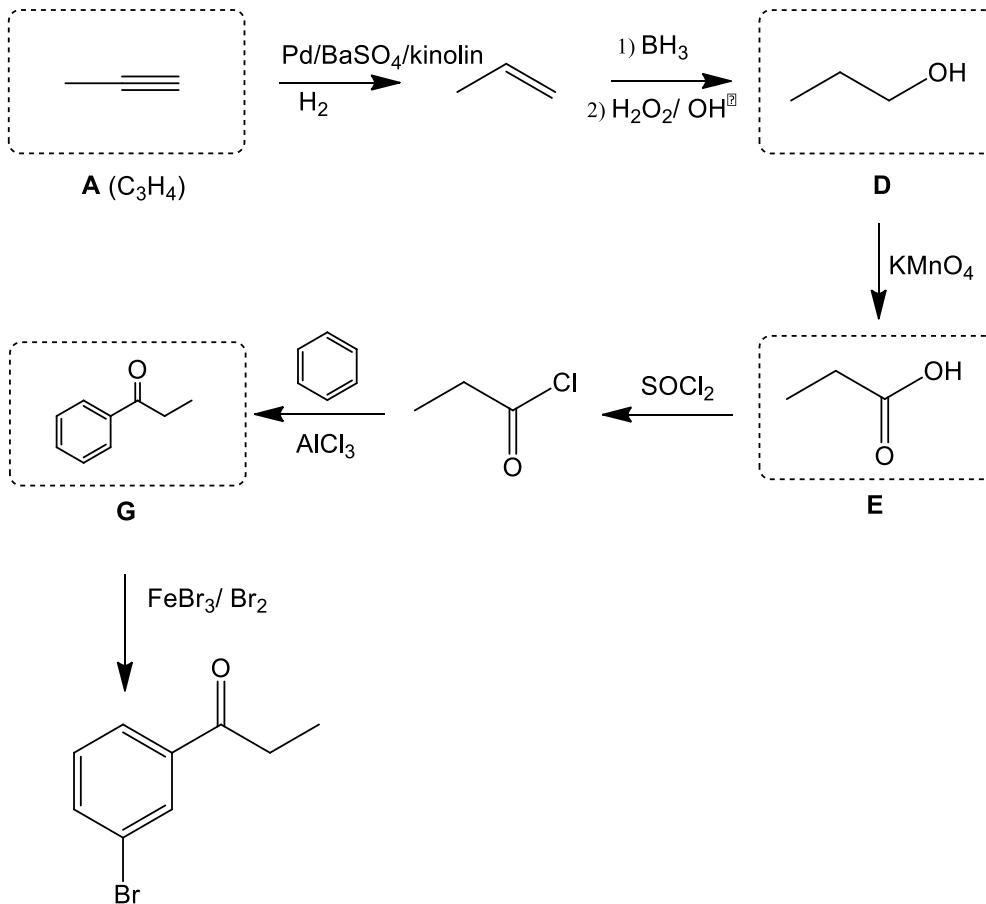
5.



cis, optiska isomerer

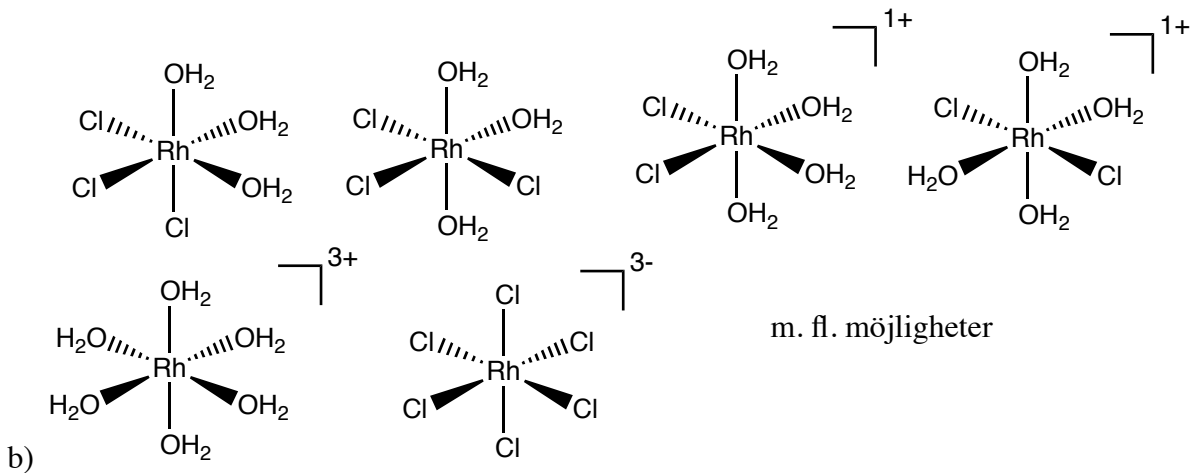
trans, geometrisk isomer,
obs trans-H bildas ej!

6.



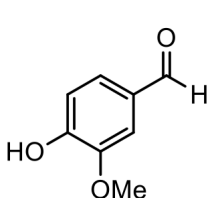
7.

a) grå (1/2, 2/3, 1) svart (0, 5/6, 1) svar likande dessa som visar att man förstått principen ger poäng.



c) Kloridjonen har fler fria elektronpar än vatten och påverkar därför t_{2g} orbitalerna mer i antibindande riktning och gapet till eg minskar, dvs d-orbitalsplittringen blir mindre och Cl hamnar längre ner i spektrokemiska serien.

8.



Kopplingsmönstret för aromatprotonerna givet i texten är avgörande för att få till rätt 1,2,4 substitutionsmönster på aromaringen.

Den isomer där OH och OMe bytt plats godkänns också som svar då det är svårt att skilja på dem men den information som är given.