

Skrivning i Oorganisk och organisk kemi för Bt3 och K2 KOK081, 130316, 08.30 - 12.30

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

Hjälpmedel: Molekylmodeller och miniräknare med tömt minne.

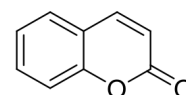
Skrivningen omfattar totalt 80 poäng. För godkänt krävs 40 poäng. Slutbetyg 4 respektive 5 kan erhållas på två sätt: (1) betyg 4 (53 poäng eller mer) eller 5 (66 poäng eller mer) erhålles på den skriftliga tentamen eller (2) betyg 3 eller 4 erhålles på tentamen men höjs till slutbetyg 4 respektive 5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

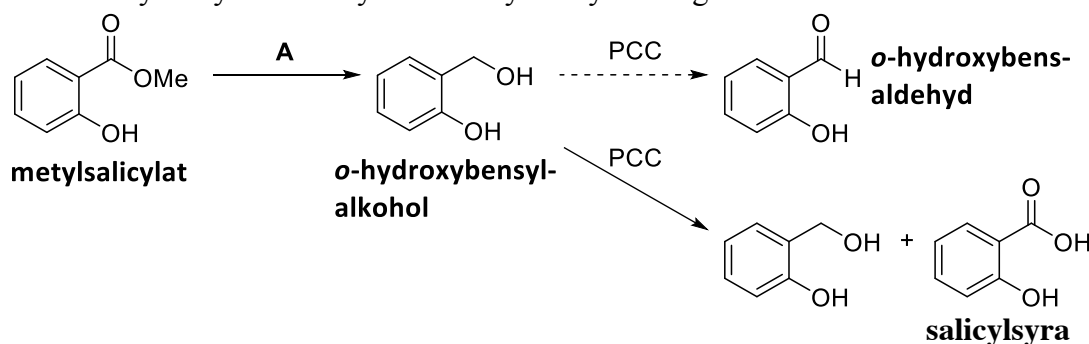
- Betrakta etylendiaminbisoxalatokrom(III)jonen (du gjorde ett liknande komplex på kurslab).
 - Ange antal *d*-elektroner. (1p)
 - Placera dessa i ett orbitalenergidiagram. (1p)
 - Är etylendiamin en π -syra, π -bas eller ingetdera? (2p)
 - Denna jon är färgad, ange en möjlig förklaring till detta. (2p)
 - Uppfyller denna jon 18-elektron regeln? Om inte förklara varför den ändå är stabil. (2p)

- Kumariner (bild till höger) används i parfymer, kosmetika, läkemedel, mm.

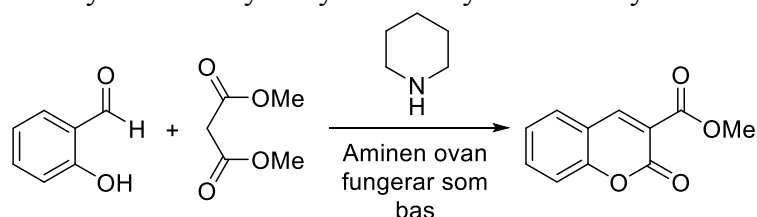
De tillverkas relativt enkelt från *o*-hydroxybensaldehyder och alifatiska estrar i närvaro av bas, ofta en amin.



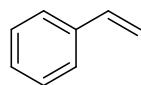
På företaget Grönt är skönt arbetar några kemister som ser en möjlighet att använda den metylsalicylat de isolerar från växten vintergröna till att göra olika kumariner. De försöker tillverka *o*-hydroxybensaldehyd från metylsalicylat enligt nedanstående reaktionsschema.



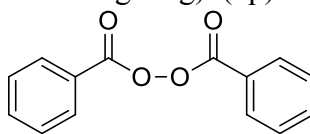
- I första reaktionen tillverkas *o*-hydroxybensylalkohol. Ange reagenset **A**. (2 p)
- För att omvandla alkoholen till den nödvändiga *o*-hydroxybensaldehyden använde sig kemisterna av oxidationsreagenset PCC som enligt litteraturen selektivt skall ge aldehyder från primära alkoholer. De isolerade dock en blandning av olika ämnen som till största delen innehöll startmaterial samt salicylsyra. Förklara vad kemisterna möjligen kan ha gjort för fel och hur detta kan lett fram till den blandning av ämnen man isolerat. (3 p)
- Då de till slut fått ordning på reaktionen använde de den bildade *o*-hydroxybensaldehyden till att tillverka metylkumarin-3-karboxylat Visa samtliga elementarsteg för bildandet av metylkumarin-3-karboxylat från *o*-hydroxybensaldehyd och dimetylmalonat nedan. (6p)



3. Visa mekanismen för radikalpolymerisation av styren för att bilda polystyren, med bensoylperoxid som initiator. Ta med alla reaktionssteg, dvs. initiering, propagering och terminering (visa minst två olika termineringssteg). (6p)

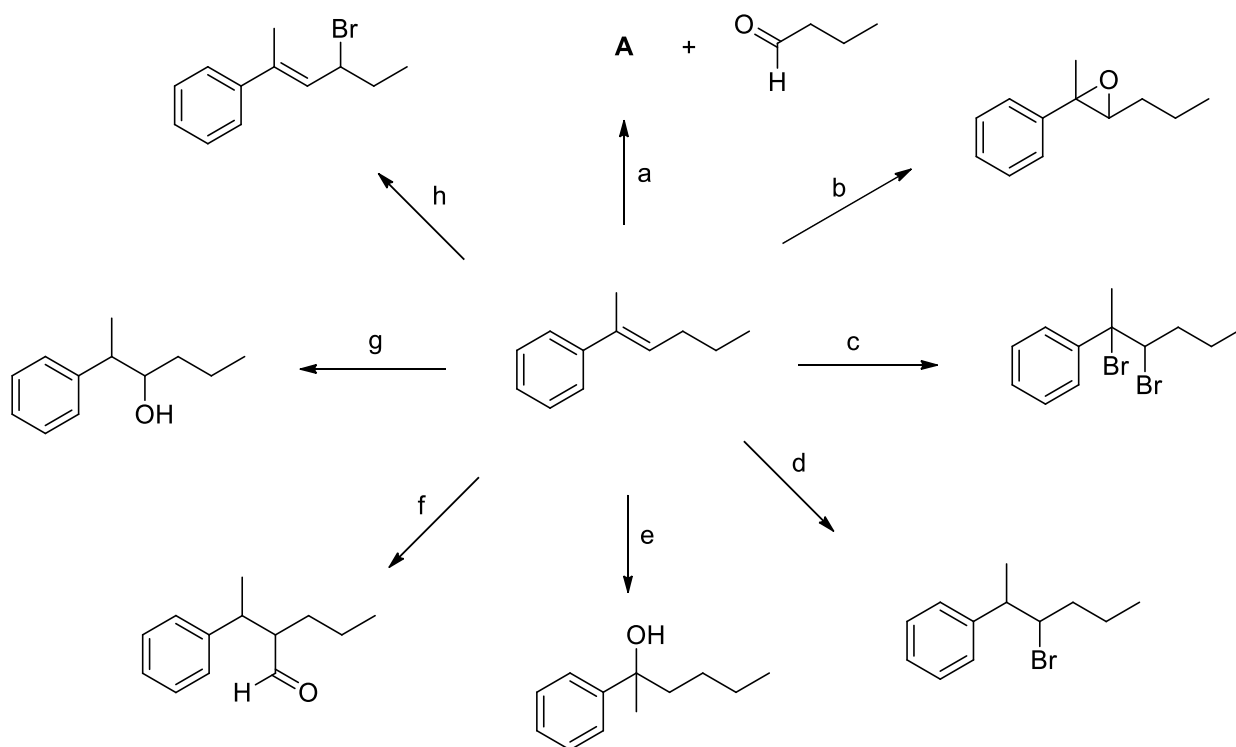


styren



bensoylperoxid

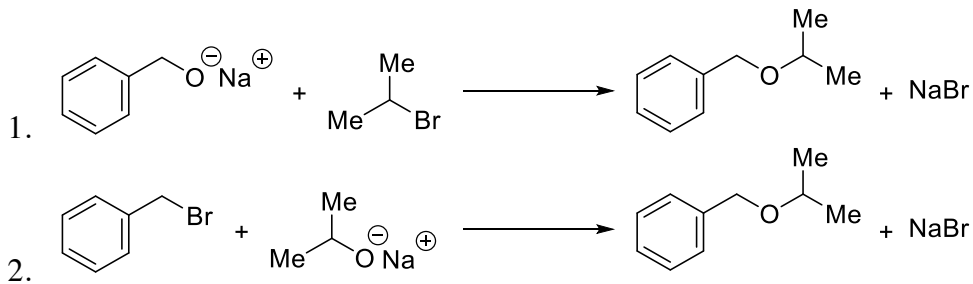
4. a) Ange de reagens som behövs för reaktionerna nedan (1 p per reaktion, 8 p totalt).
b) Ge strukturen för produkten A (2 p)



5. Kolmonoxidkomplex:

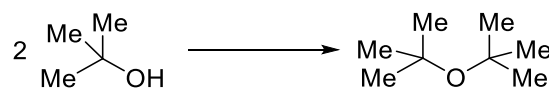
- Föreslå en möjlig förening mellan nickel(0) och kolmonoxid (2 p)
- Föreslå en möjlig förening mellan mangan(0) och kolmonoxid (2 p)
- Vad kallar vi denna klass av substanser? (1p)
- Förklara med orbitalskisser begreppet "back-bonding" (3p).

6. Bensyl-*iso*-propyleter kan tillverkas under basiska betingelser på nedanstående två sätt.



a) Vilka för- respektive nackdelar finns för var och en av de ovanstående reaktionerna? Använd dessa för att förklara vilken av de båda reaktionerna som kommer ge ettern i störst utbyte. (4 p)

b) Steriskt hindrade etrar, som di-*tert*-butyleter nedan, kan vanligen inte tillverkas under basiska betingelser som ovan. Förklara varför. (2 p)



c) Visa mekanismen för hur di-*tert*-butyleter bildas i ovanstående reaktion. (4 p)

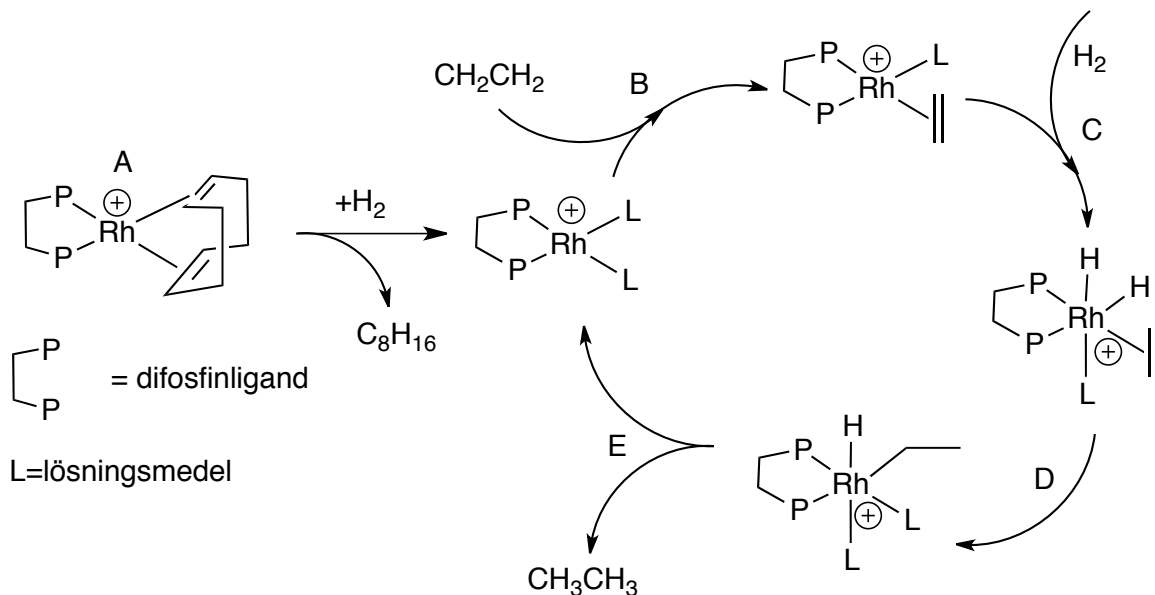
d) Visa hur bensyl-*iso*-propyleter kan bildas från propen under sura betingelser. (3 p)

7. a) Vilken är den troliga geometrin för den positivt laddade jonen A? Motivera! (4p)

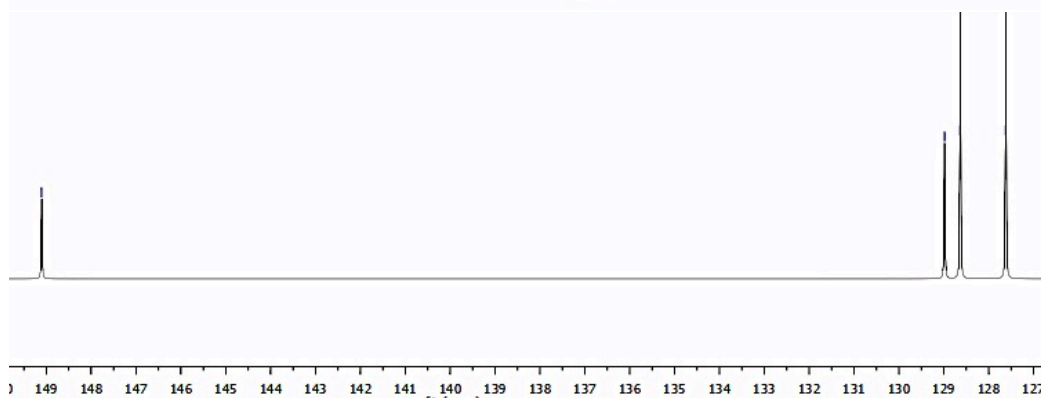
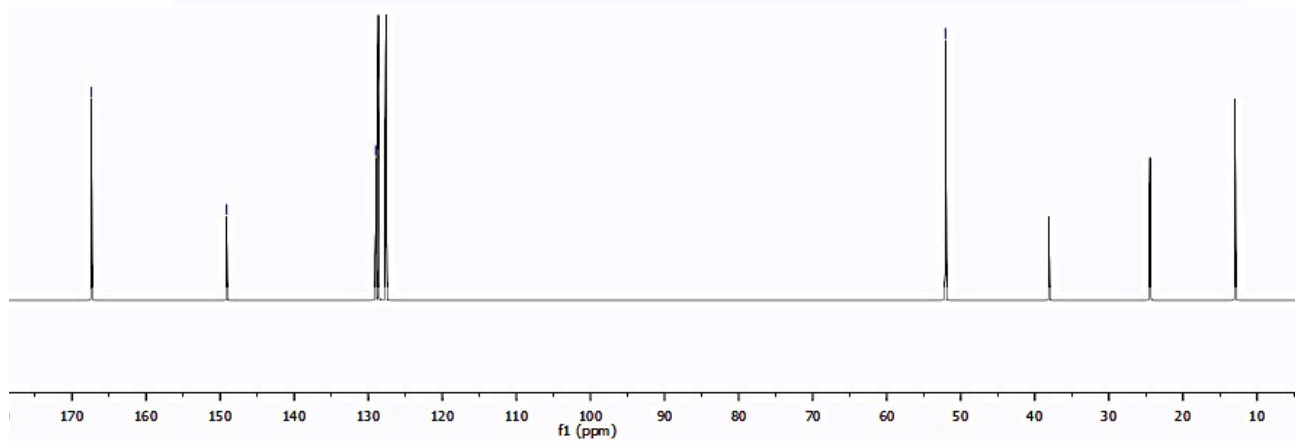
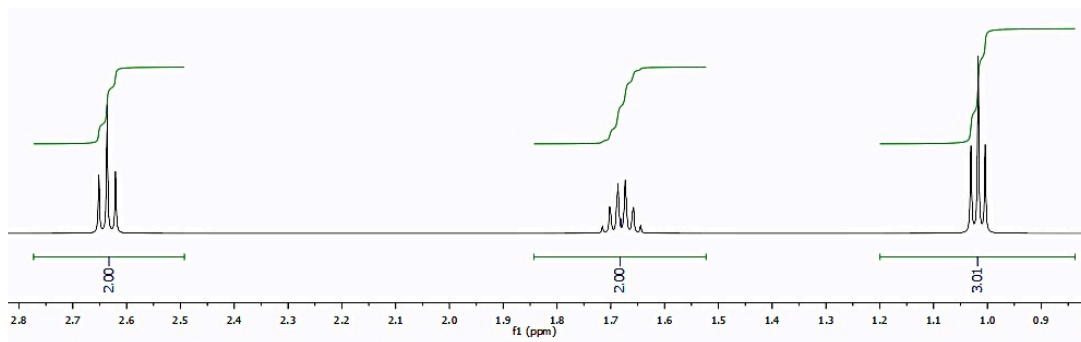
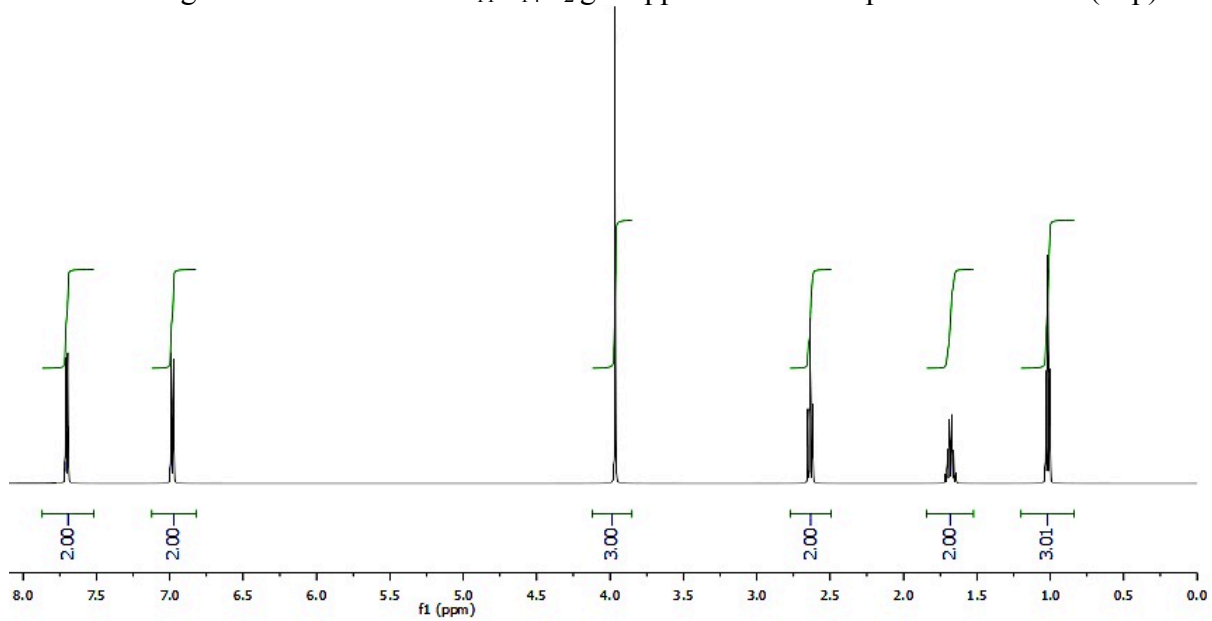
b) Klassificera i den katalytiska cykeln nedan reaktionsstegen B-E efter typ av mekanism; välj mellan: oxidativ addition / reduktiv eliminering / inlagring (insertion) / deinsertion / ligandassociation / liganddissociation / ligandutbyte. (4p)

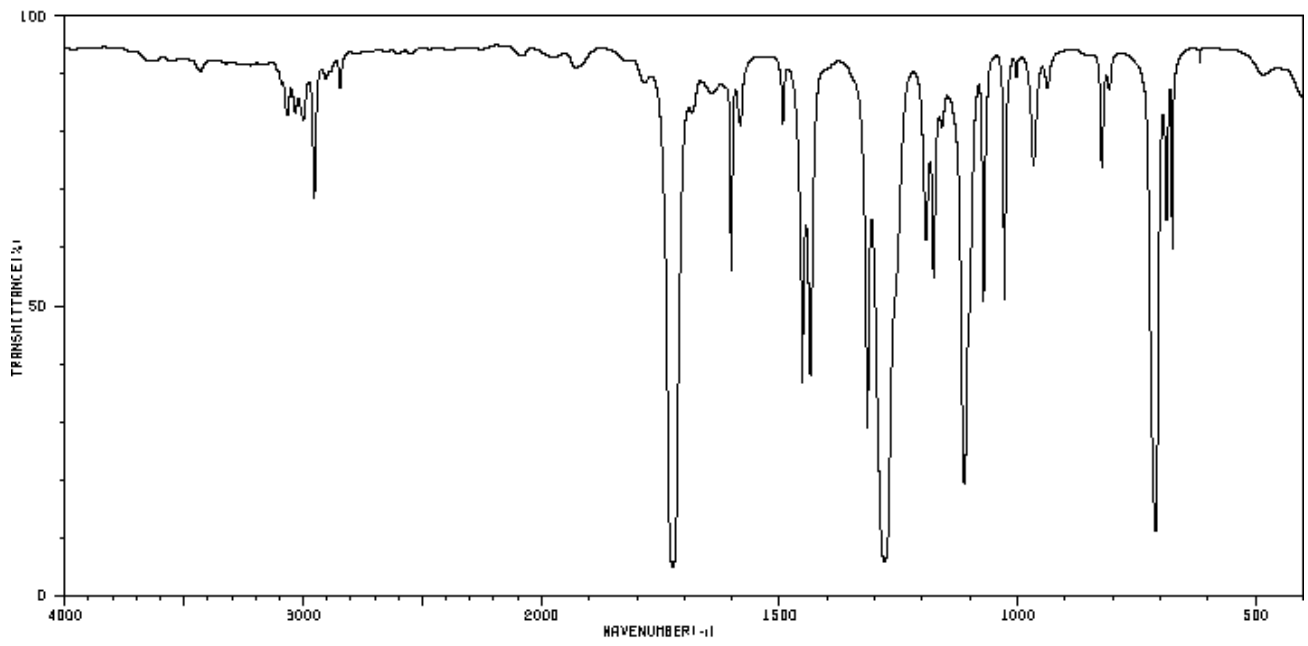
c) Vilka möjliga isomera komplex bildas efter reaktion C? (3p)

d) En teoretisk möjlig isomer bildas inte i reaktion C, vilken och varför? (3p)



8. Vilken förening med summaformel $C_{11}H_{14}O_2$ ger upphov till dessa spektra. Förklara! (10p)






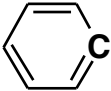
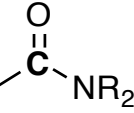
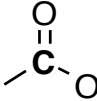

Approximativa kemiska skift (δ) för proton relativt tetrametylsilan (TMS)

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, -CH(CH ₃) ₂	1380-1385	(s)
	och 1365-1370	(s)
<i>tert</i> -Butyl, -C(CH ₃) ₃	1385-1395	(m)
och	~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		
≡C-H (sträck)	~3300	(s)
C≡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≡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

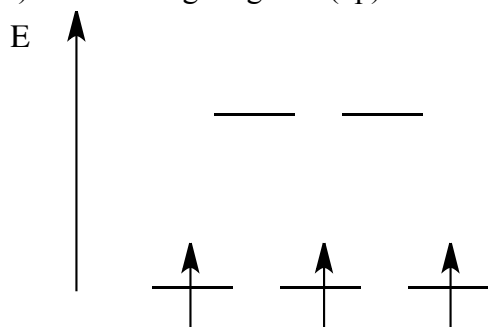
Periodiska systemet

		noble gases											
		O											
Period 1	1	alkaline earth metals											
	H	II A											
	1.01	Hydrogen											
Period 2	3	II A											
	Li	Be											
	6.94	9.01											
	Lithium	Beryllium											
Period 3	11	II A											
	Na	Mg											
	22.99	24.31											
	Sodium	Magnesium											
Period 4	19	II A											
	K	Ca											
	39.10	40.08											
	Potassium	Calcium											
Period 5	37	II A											
	Rb	Sr											
	85.47	87.62											
	Rubidium	Strontium											
Period 6	55	II A											
	Cs	Ba											
	132.91	137.33											
	Cesium	Barium											
Period 7	87	II A											
	Fr	Ra											
	(223)	226.03											
	Francium	Radium											
		alkali metals											
		I A											
		III A											
		IV A											
		V A											
		VI A											
		VII A											
		noble gases											
		O											
		transition metals											
		III B											
		IV B											
		V B											
		VI B											
		VII B											
		VIII											
		I B											
		II B											
		rare earth elements—Lanthanide series											
		Actinide series											

1.

a) Cr(III) har 3 *d*-elektroner. (1p)

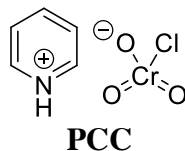
b) Orbitalenergiagram. (1p)

c) Etylendiamin har inga ytterligare fria elektronpar och inga tomma π^* -orbitaler, och är alltså ingetdera. (2p)d) Energiskillnaden mellan *d*-orbitalerna ligger vanligen i det synliga området. OBS! Färgen kommer av de våglängder som blir kvar (komplementfärgen) inte av att det strålar en viss våglängd tillbaka. Visserligen måste elektronen ”hoppa ner” igen men det kan ske på en mängd olika sätt och inte nödvändigtvis genom att stråla tillbaka samma våglängd. (2p)e) Denna jon har $3+6*2=15$ elektroner och uppfyller inte 18-elektron regeln. Den är ändå stabil eftersom ytterligare tre elektroner skulle hamna i de (i stort sett) icke-bindande t_{2g} orbitalerna och alltså inte bidra till någon bindningsenergi men väl orsaka elektron-elektron repulsion. (2p)

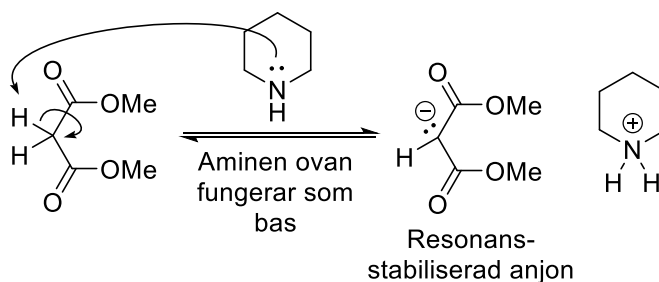
2.

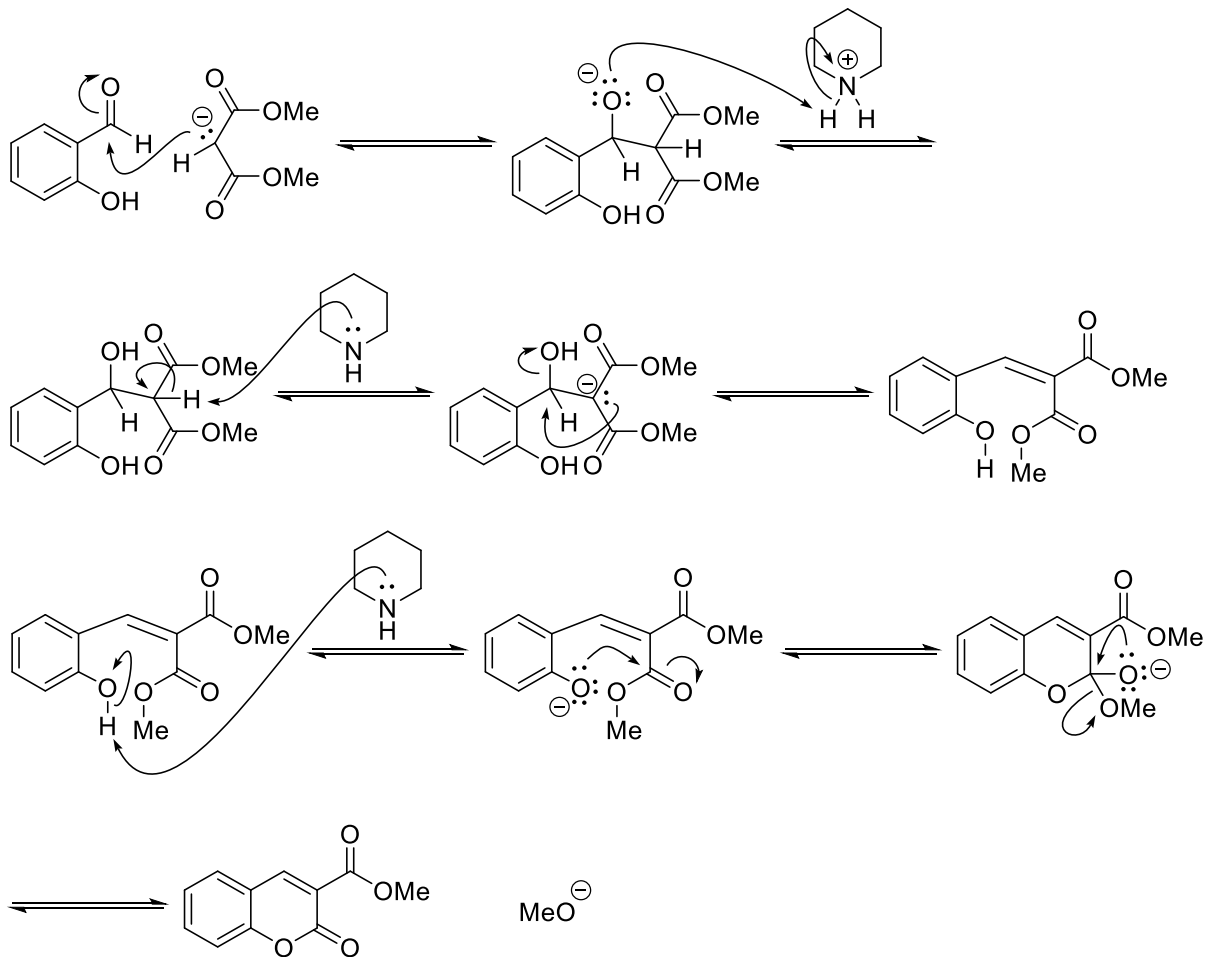
a: $LiAlH_4$

b. Svar: Kemisterna har uppenbarligen glömt att PCC måste ha helt vattenfria reaktionsbetingelser för att inte oxidera primära alkoholer, via förväntade aldehyder, hela vägen till karboxylsyror. Det lösningsmedel de använde innehöll vatten. Då kommer PCC att först förbrukas vid oxidationen av alkoholen till aldehyden. Sedan kommer ytterligare PCC att förbrukas när hydratet av aldehyden oxideras vidare till karboxylsyran. Då kommer en ekvivalent inte räcka till för att oxidera en ekvivalent alkohol. En blandning av oreagerad alkohol och bildad karboxylsyra erhålles.

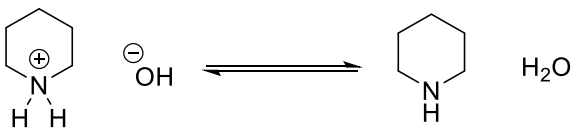


Svar: Observera att reaktionen sker under basiska betingelser. Reaktanter och reaktiva intermediärer är antingen oladdade eller anjoniska. Förekommande katjoner är mycket svaga syror eller helt oskyldiga åskådarejoner. Dessa reagerar endast med anjoniska reaktiva intermediärer.



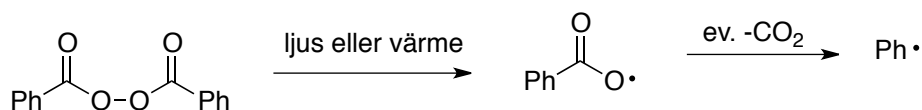


Hydroxidjoner och metoxidjoner (MeO^-) reagerar likadant, se nedan:

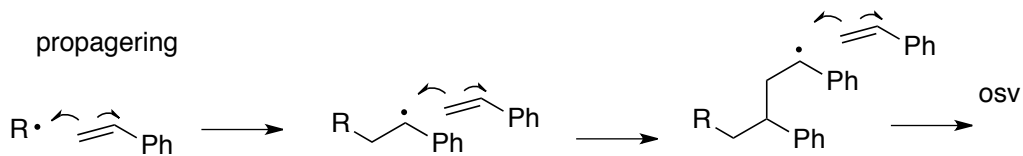


3.

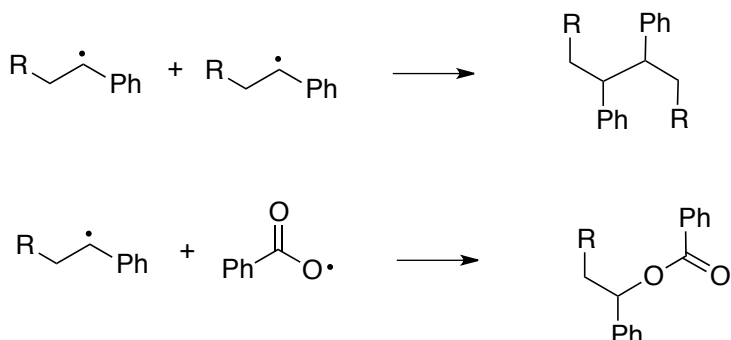
initiering



propagering

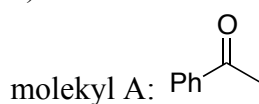


terminering



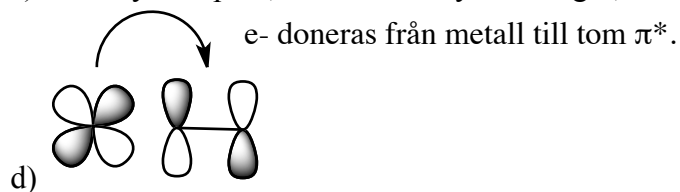
4.

- Ozon 2.red. medel
- RCO_3H
- Br_2
- HBr + radikalinitiator eller ljus
- $\text{H}^+ \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2 \text{CO Mn kat}$
1. BH_3 2. $\text{H}_2\text{O}_2 \text{OH}^-$
- NBS



5.

- $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ tetraeder
- $[(\text{CO})_5\text{Mn-Mn}(\text{CO})_5]$ $7+5*2+1=18$, två oktaedrar som sitter ihop med en Mn-Mn bindning.
- karbonylkomplex, metal-karbonylföreningar, t.ex.



6.

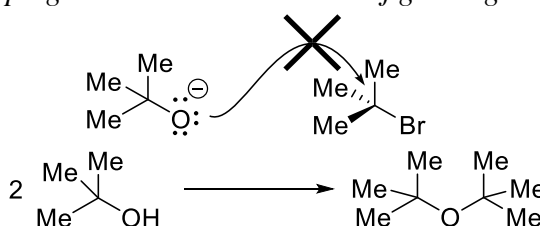
a: Nukleofilerna i reaktionerna 1 och 2 är båda goda nukleofiler. Båda är alkoxidjoner (anjoner av alkoholer), dvs båda är ungefär lika starka baser och lika goda nukleofiler. Detta gynnar S_N2 och $E2$. Skillnaden ligger därför inte hos nukleofilerna utan hos elektrofilerna (substraten).

Reaktion 1: Substratet är en 2° alkylhalid, vilket är det sämsta av de möjliga S_N2 substraten. Substratet kan också genomgå $E2$ elimination (har väten på kolet intill kolet som bär den lämnande gruppen) vilket leder till biproduktbildning (propen).

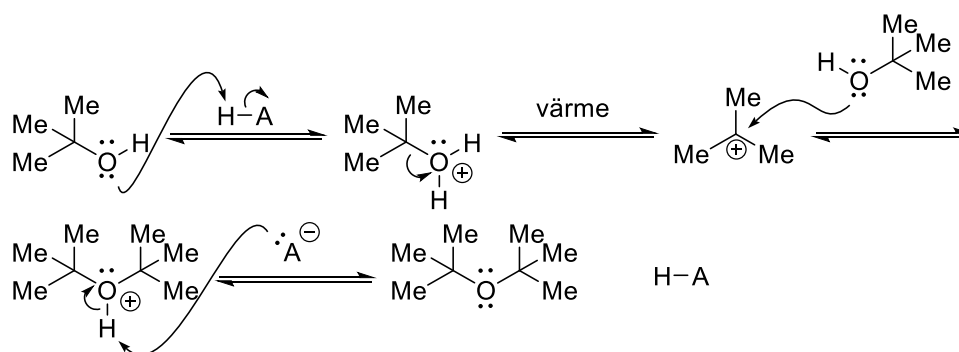
Reaktion 2: Substratet är en 1° alkylhalid, vilket är ett bra S_N2 substrat. Substratet saknar dessutom väten på kolet intill kolet som bär den lämnande gruppen. Substratet kan därför inte genomgå någon eliminationsreaktion. Enda möjliga produkten är etern som bildas via S_N2 reaktionen.

Bäst utbyte kan därför förväntas för reaktion 2 eftersom där finns den bättre elektrofilen och för att denna inte kan delta i någon biproduktbildande bireaktion.

Di-tert-butyletrar kan inte som ovan tillverkas genom att en alkoxidjon gör en S_N2 attack på en 3° alkylhalid eftersom dessa på grund av steriska hinder ej genomgår S_N2 reaktioner.

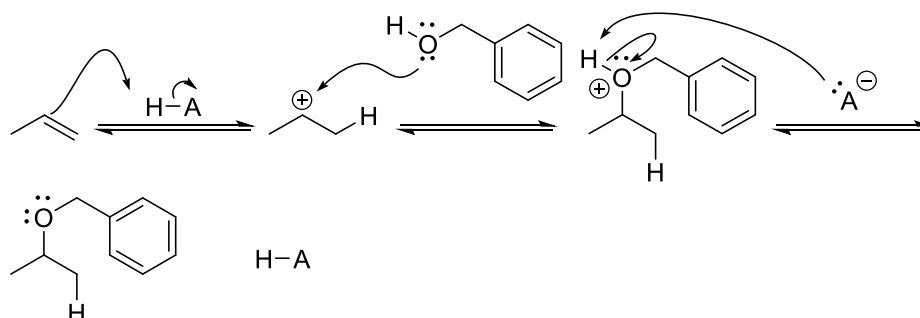


b:



Observera att reaktionen sker under sura betingelser. Reaktanter och reaktiva intermediärer är antingen oladdade eller katjoniska. Förekommande anjoner är mycket svaga baser eller helt oskyldiga åskådare. Dessa reagerar endast med protonerade katjoniska reaktiva intermediärer.

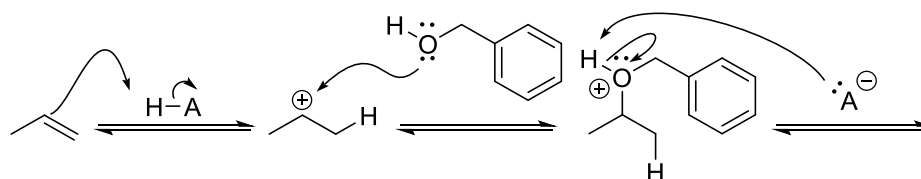
c:



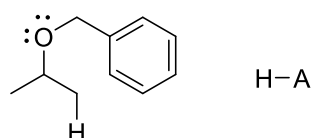
Observera att reaktionen sker under sura betingelser. Reaktanter och reaktiva intermediärer är antingen oladdade eller katjoniska. Förekommande anjoner är mycket svaga baser eller helt

oskyllidiga åskådare. Dessa reagerar endast med protonerade katjoniska reaktiva intermediärer.

d. Visa hur bensyl-*iso*-propyleter kan bildas från propen under sura betingelser. (3 p)



Svar:



Observera att reaktionen sker under sura betingelser. Reaktanter och reaktiva intermediärer är antingen oladdade eller katjoniska. Förekommande anjoner är mycket svaga baser eller helt oskyllidiga åskådare. Dessa reagerar endast med protonerade katjoniska reaktiva intermediärer.

7.

a) Neutrala ligander => Rh(I) => d^8 => plankvadrat

b) B: ligandutbyte; C: oxidativ addition; D: inlagring + ligandassociation; E: reduktiv eliminering

c) alkenen och lösningsmedlet kan var i cis eller transpositioner till varandra. Cis-komplexet finns som två optiska isomerer (enantiomerer).

d) trans hydriden bildas inte eftersom vätgas kommer in som en molekyl och alltid sätter sig "tillsammans" dvs cis. "trans" av difosfinen är inte ens teoretiskt möjlig.

8.

