

KE-4.1100 Orgaaninen kemia 1

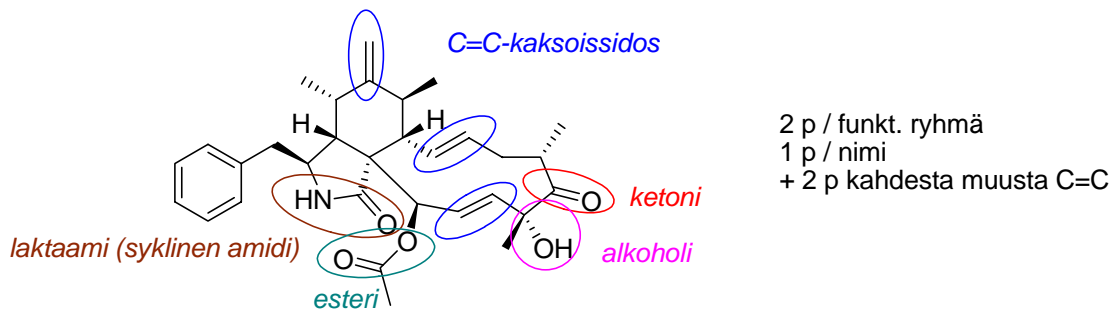
Tentti 20.12.2005/5.1.2006, ratkaisut ja pisteytysmalli

Kokeessa sallitut apuvälineet: Molekyyylimallisarja, taskulaskin.

Mikäli vastaat koepaperiin, palauta paperi nimelläsi ja opiskelijanumerollasi varustettuna!

1. (17 p) Sytokalasiini D on erittäin mielenkiintoinen solubiologian työkalu, jolla voidaan estää solun aktiinifilamenttien polymerisaatio/depolymerisaatioreaktioita ja näin estää solun tukirangan toimintaa. Näin voidaan estää soluja liikkumasta tai jakautumasta.

Tunnista molekyylin funktionaaliset ryhmät ja nimeä ne. Jos samaa ryhmä esiintyy useamman kerran, tunnista kaikki esiintymät.

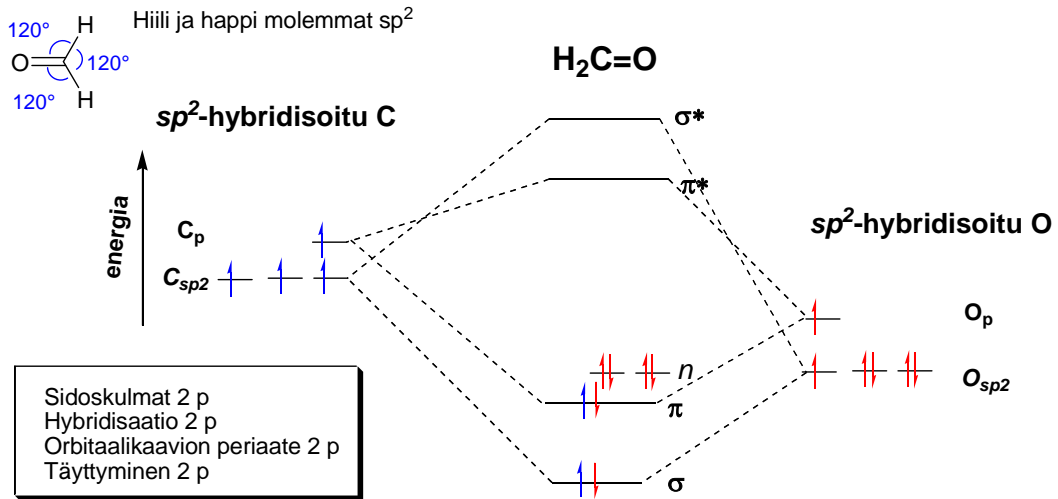


Sytokalasiini D

2. (16 p) a) Piirrä orbitaalikaavio formaldehydille. Merkitse piirrokseen myös hiilen ja hapen hybridisaatio sekä sidoskulmat. Keskity kaaviossa vain C=O –sidokseen!

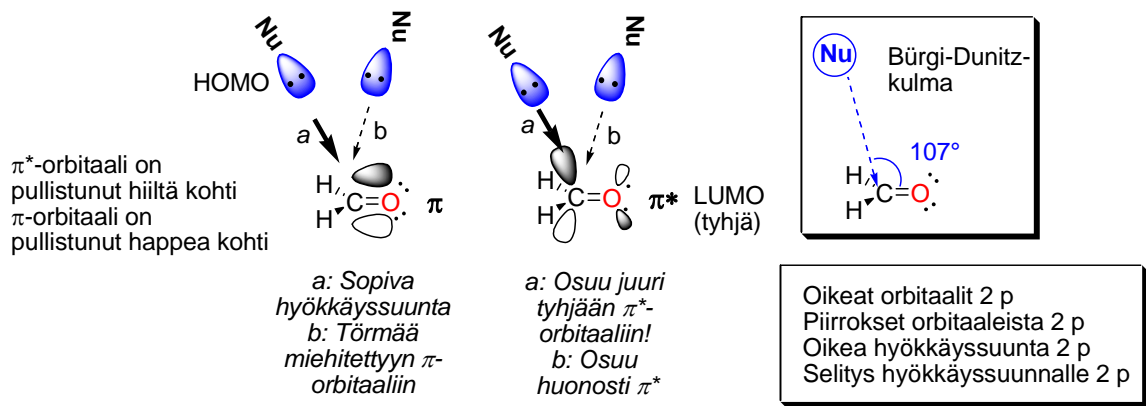


formaldehydi

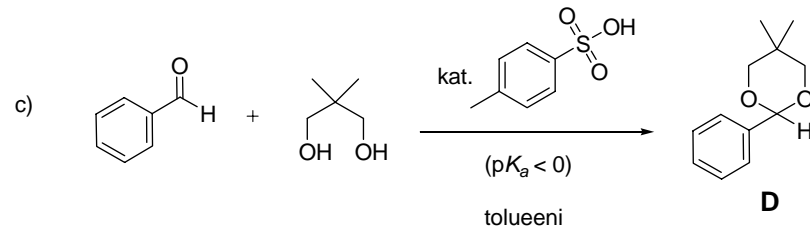
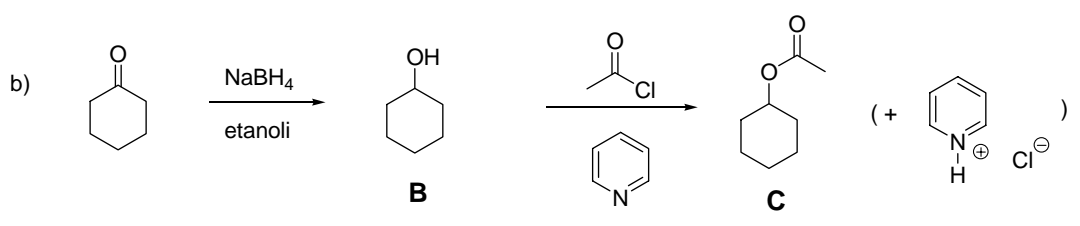
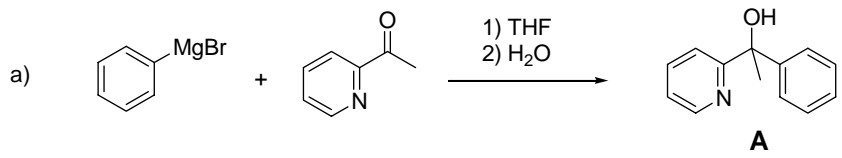


b) Selitä, miksi formaldehydi reagoi nukleofiilien kanssa hiilestä eikä hapesta. Piirrä havainnolliset piirrokset niistä orbitaaleista, joiden kanssa nukleofiilit eniten vuorovaikuttavat. Esitä myös suunta (kulma), josta nukleofiili mieluiten hyökkää.

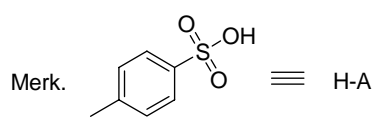
Luennoista:



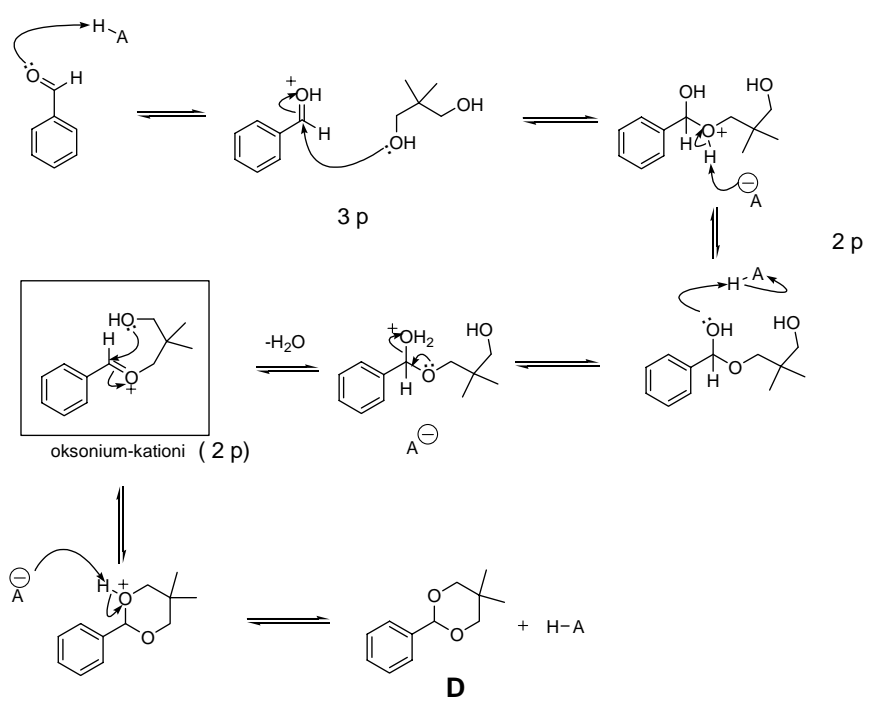
3. (19 p) Esitä seuraavien reaktioiden tuotteet A-D. d) Esitä myös mekanismi c-kohdan reaktiolle.



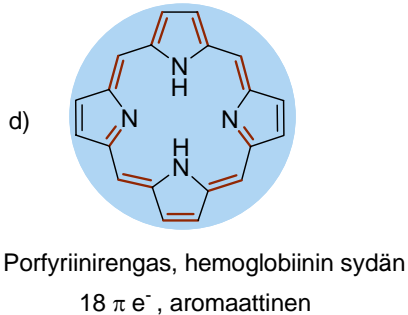
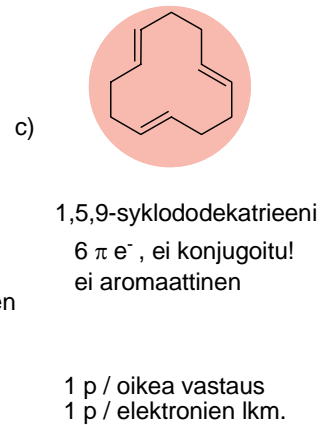
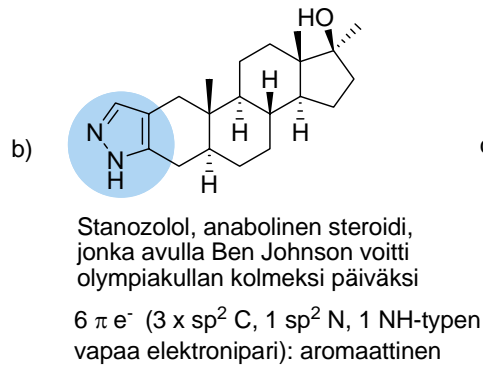
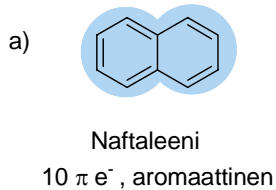
Mekanismi:



3 p / tuote
 Mekanismista yht. 7 p

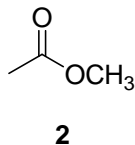
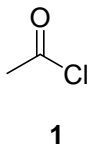


4. (8 p) Mitkä seuraavista yhdisteistä ovat aromaattisia? Voit tarkastella joko renkaita erikseen tai yhdessä. Ilmoita myös π-elektronien lukumäärä kussakin tarkastelemassasi rengassysteemissä.



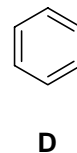
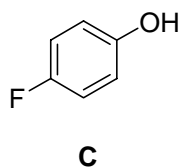
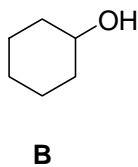
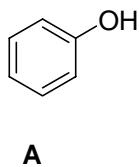
5. (20 p) Ovatko seuraavat väitteet a-d oikein vai väärin?

Vihreät oikein, punaiset puppua, 2 p / kohta



- a) 1 reagoi hydroksidi-ionin kanssa nopeammin kuin 2.
b) 2 ei reagoi metyylilitiumin kanssa.
c) 1 reagoi metanolin kanssa, jolloin syntyy yhdistettä 2 ja vetykloridia.
d) 1 ja 2 reagoivat kiivaasti keskenään.

e) Järjestä seuraavat yhdisteet järjestykseen happamuutensa perusteella alkaen happamimmasta. Perustele lyhyesti esittämäsi järjestys.

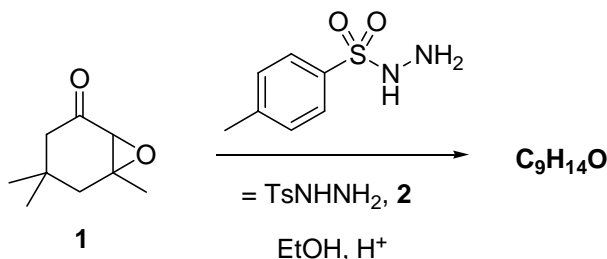


Järjestys: C > A > B >> D. (8 p)

Perustelu: D vähiten hapan, ei protonia elektroneg. atomissa. A ja C happamampia kuin B: happi sp^2 -hybridisoitunut A:ssa ja C:ssa, mutta sp^3 B:ssa. C happamampi kuin A: renkaassa elektroneg. fluori, joka stabiloi anionia.

(4 p).

6. (20 p) Kun seuraavan ketonin 1 annettiin reagoida tosyylilihydratsiinin 2 kanssa, saatiin yllättäen tuote, jossa ei ollut tyyppiä lainkaan! Esitä tuotteen rakenne seuraavien spektritietojen perusteella. Älä yritä heti miettiä reaktion mekanismia, vaan pohdi tuotteen rakennetta ensin spektrien avulla.



- IR: 3290, 3000-3050, 2115, 1710 (vahva) cm⁻¹
- ¹³C NMR δ 208, 82, 71, 52, 33, 32, 31, 26 ppm
- ¹H NMR: δ 2.50 (2 H, singletti), 2.28 (2 H, dubletti, J = 3 Hz), 2.15 (3H, singletti), 2.02 (1 H, tripletti, J = 3 Hz), 1.12 (6 H, singletti).

Vihje: Jos kahden protonin välillä on hiili-hiili- kaksoiss- tai kolmoissidos, kaksi protonia voi kytkeytyä keskenään pienellä kytkentävakiolla jopa neljän sidoksen yli!

Perustele vastauksesi ja tunnista spektrien piikit niin pitkälle kuin mahdollista.

Ratk:

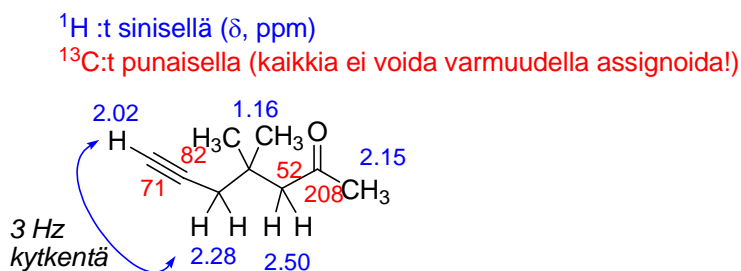
$$TA = [(2 \times 9 + 2) - 14] / 2 = 3 \text{ (2 p)}$$

IR: C=O (1710 cm⁻¹), C≡C (2115 cm⁻¹), tästä tulee 3 kaksoissidosekvivalenttia => ei renkaita (4 p)

¹³C NMR: 208 ppm: C=O (ketoni tai aldehydi), 82, 71: C≡C (ei voi olla O-C, koska yksi happi on jo käytetty karbonyyliin!), 52: C-C=O, loput hilet kauempana funkt. ryhmistä, kaksi hiiltä samalla siirtymällä (4 p)

¹H NMR: ei aldehydiprotonia (9-10 ppm): tuote on ketoni (2 p), 2 samanlaista metyyliiryhmää (1.16 ppm, 6 H) ja yksi erilainen (2.15 ppm, H₃C-C=O?), 2.50 ppm (CH₂, ei protoneja viereisissä hiilissä), 2.02 (1 H): voiko olla H-C≡C-?, kytkeytynyt kahteen protoniin, joiden siirtymä 2.28 ppm (dubletti, sama kytkentäväkio!) (4 p)

Näistä kokoamalla saadaan



(4 p rakenteesta)

7. Bonuskysymys (vapaaehtoinen, 6 p):

Ehdota mekanismia tehtävän 6 reaktiolle.

Mekanismi

