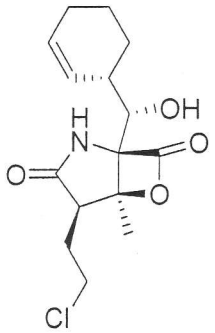
# KE-4.1100 Orgaaninen kemia 1

**Tentti 27.10.2005**

**Kokeessa sallitut apuvälineet:** Molekyylimallisarja, taskulaskin.

*Mikäli vastaat koepaperiin, palauta paperi nimelläsi ja opiskelijanumerollasi varustettuna!*

**1.** (*15 p*) Salinosporamidi on luonnonaine, jota on eristetty trooppisilla merialueilla elävien *Salinospora*-sukuun kuuluvista bakteereista. Aine tappaa erittäin tehokkaasti mm. rintasyöpä- ja melanoomasyöpäsoluja, ja salinosporamidia tutkitaankin tällä hetkellä innokkaasti erittäin lupaavana syöpälääkekandidaattina.




***Salinosporamidi A***

Tunnista molekyylin funktionaaliset ryhmät ja nimeä ne.

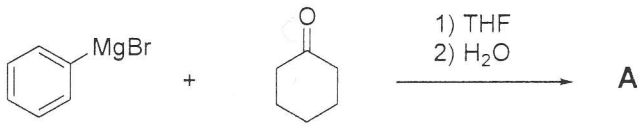
**2.** (*16 p*) a) Piirrä orbitaalikaavio formaldehydille. Merkitse piirrokseen myös hiilen ja hapen hybridisaatio sekä sidoskulmat. Keskity kaaviossa vain C=O –sidokseen!

formaldehydi

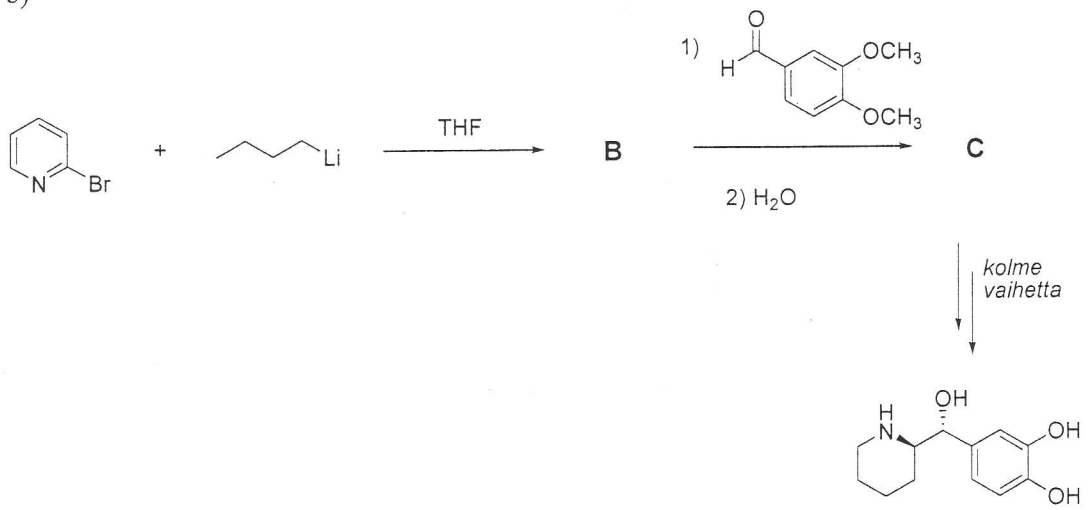
b) Selitä, miksi formaldehydi reagoi nukleofiilien kanssa hiilestä eikä hapesta. Piirrä havainnolliset piirrokset niistä orbitaaleista, joiden kanssa nukleofiilit eniten vuorovaikuttavat. Esitä myös suunta (kulma), josta nukleofiili mieluiten hyökkää.

**3.** (*19 p*) Esitä seuraavien reaktioiden tuotteet **A-D**.

a)

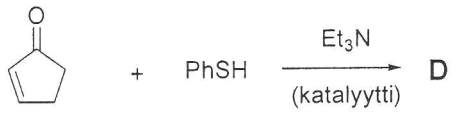


b)




***Rimiterol***
yskänlääke

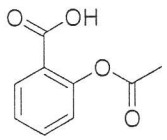
c)




**d) Esitä myös mekanismi c-kohdan reaktiolle.**

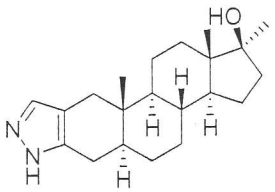
**4.** (*8 p*) Mitkä seuraavista yhdisteistä ovat aromaattisia? Voit tarkastella joko renkaita erikseen tai yhdessä. Ilmoita myös π-elektronien lukumäärä kussakin tarkastelemassasi rengassysteemissä.

a)



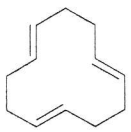
Asetyylisalisyylihappo

b)



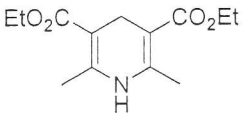
Stanozolol, anabolinen steroidi, jonka avulla Ben Johnson voitti olympiakullan kolmeksi päiväksi

c)



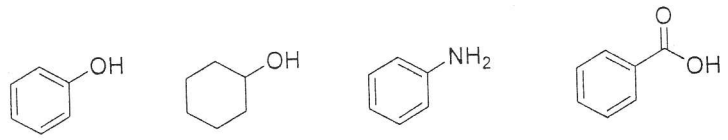
1,5,9-syklododekatrieeni

d)



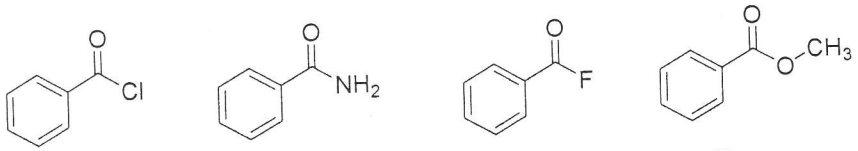
Hantzschin esteri

5. (*24 p*) a) Järjestä seuraavat yhdisteet järjestykseen happamuutensa perusteella alkaen happamimmasta. Perustele lyhyesti esittämäsi järjestys.



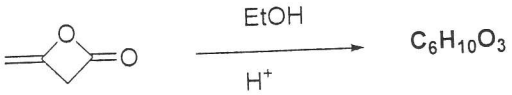

A B C D

b) Seuraavat yhdisteet reagoivat eri nopeudella nukleofiilien, kuten hydroksidi-ionin, kanssa. Järjestä yhdisteet reaktiivisuusjärjestykseen alkaen reaktiivisimmasta. Perustele lyhyesti esittämäsi järjestys.




E F G H

6. (*20 p*) Olet yrittänyt tislata diketeeniä eroon happamasta etanoliliuoksesta. Tislaustuote ei kuitenkaan enää muistuta lainkaan diketeeniä, vaan sen molekyylikaavaksi saadaan massaspektrometrillä $C_6H_{10}O_3$.




diketeeni

Tuotteen IR- ja NMR-spektrit näyttävät seuraavanlaisilta:

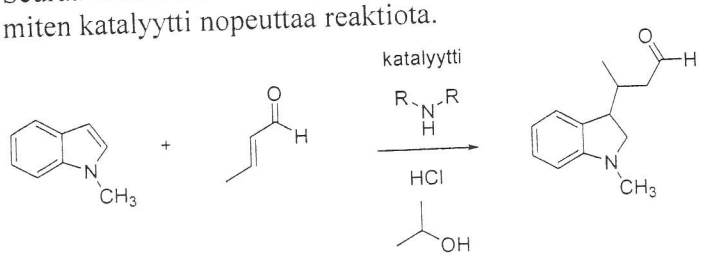
- IR: 1745 ja 1710 $cm^{-1}$
- $^{13}C$ NMR: 203, 170, 62, 39, 22, 15 ppm
- $^{1}H$ NMR: 4.2 (2 H, kvartetti, $J = 7$ Hz), 3.24 (2 H, singletti), 2.21 (3 H, singletti), 1.28 (3 H, tripletti, $J = 7$ Hz).

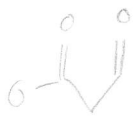
a) Mikä yhdiste on syntynyt? Perustele vastauksesi ja tunnista kukin spektripiikki.
b) Ehdota myös mekanismi, jolla tuote syntyy.

---

**7. Bonuskysymys (vapaaehtoinen, 4 p):**

Seuraavassa reaktiossa käytetään katalyyttinä sekundäärisen amiinin HCl-suolaa. Selitä, miten katalyytti nopeuttaa reaktiota.



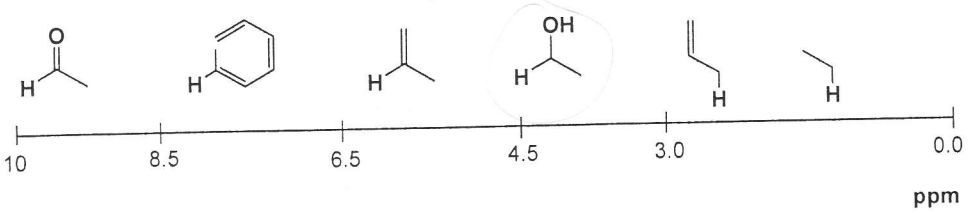
## Taulukkotietoa:

IR-spektrin alueet:

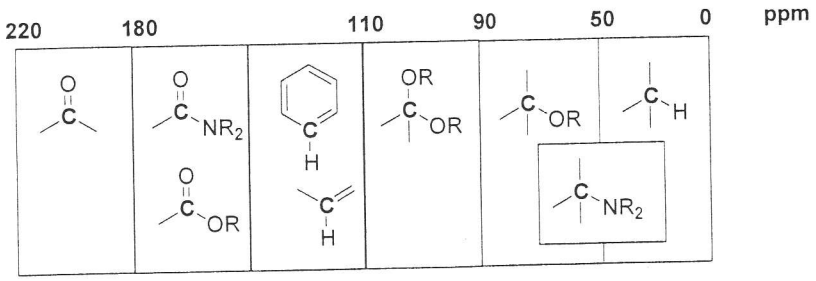
| 4000 – 3000 | | 2000 – 1500 | 1500 – 1000 |
|---|---|---|---|
| X–H | C≡C | C=C | C–O |
| C–H | C≡N | C=O | C–F |
| O–H | | C=N | C–Cl |
| N–H | | | |

$^{1}$H NMR-spektrien tyypilliset kemialliset siirtymät:

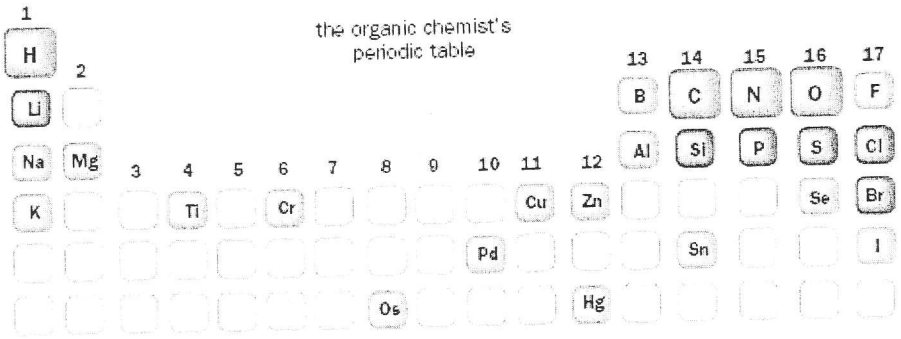
*tarkka siirtymä voi vaihdella ±1.5 ppm*
*elektroneja puoleensa vetävien tai luovuttavien ryhmien takia*




$^{13}$C NMR-spektrien tyypilliset kemialliset siirtymät:




## Jaksollinen järjestelmä:




Elektronegatiivisuuksia: C 2.5, N 3.1, O 3.5, H 2.2, Cl 3.5, F 4.0.