

Kontaktperson : Rudolf Schmid, tlf.: 735 96203
Institutt for kjemi, Realfagbygg

Side 1 (av 1)

Stud nr. :

EKSAMEN I EMNENE SIK 3064 OG 51052

FYSIKALSK ORGANISK KJEMI

**FREDAG 14. DESEMBER 2001,
KL. 0900 - 1400**

Tillatte hjelpeemidler :

Godkjent lommekalkulator
Linjal
molekylmodeller

Ingen trykkte eller håndskrevne hjelpeemidler er tillatt

Oppgavesettet innholder et tabell/data-ark (s. 5) og 11 oppgaver (s.2-4).
Alle oppgaver skal besvares. Spesielt viktige oppgaver er markerte som sådanne.

Sensurdato : Mandag, 14.01.2002

Stud. nr.: _____

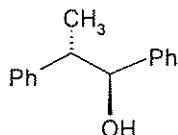
Oppgave 1 :

To alternative synteser av 1,2-difenyl-propanol er :

- Litiumaluminium-reduksjon av 1,2-difenyl-1-propanon,
- Grignardreaksjon av 2-fenylpropanal med fenylmagnesiumbromid.

Hvilke(n) av de to reaksjonene gir anti (*treo*-) isomeren ?

Forklar reaksjonsforløpene og stereoselektiviteten.



Spesifiser stereokjemien på (den tegnede) anti-produktisomeren.

Definer likeledes stereokjemien på det/de aktuelle utgangsstoff for anti-produktet og gjør rede for fra hvilken prokiral side av karbonylgruppen(e) nukleofilen angriper.

(JACS 74, 5825 (1952))

Oppgave 3 :

Forklar kort innholdet i HSAB- ("Hard and Soft Acid and Base"-) konseptet. Hvilke faktorer gjør en syre eller base hard eller myk ?

(C/S A4 (2000), ch.1, p20; ch.4, p.235; ch.5, p. 292)

Oppgave 4 :

Forklar hvordan du tolker mekanistisk en positiv /normal løsningsmiddel-isotopeffekt og en invers løsningsmiddel-isotopeffekt.

(C/S A4 (2000), ch.4, p.232)

Oppgave 5 :

For studier av stereokjemien benyttes bl.a. metoden Sirkulær dikroisme (*Circular Dichroism, CD*). Forklar **kort** hva som måles ved CD og hvilken stereokjemisk informasjonen som kan ligge i CD-spektra.

(C/S 4 (2000), ch.2, p. 77)

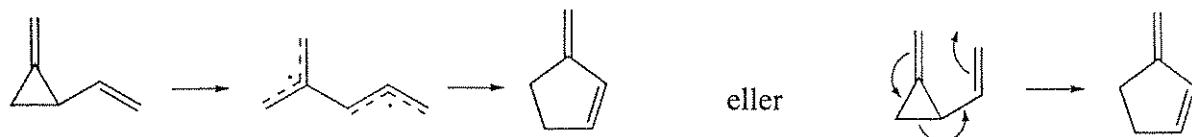
Oppgave 6 :

Definer :

- a. Lewis syre / Lewis Base,
- b. Curtin-Hammet Prinsippet,
- c. Steady state approksimasjon.

Oppgave 7 :

2-vinyl-metylencyclopropan gjennomgår en omleiring i gassfase til 3-metylensyklopenten. To mulige reaksjonsmekanismer er



- Tegn reaksjonsenergiprofiler for de alternative mekanismene.
- På hvilken måte kan man gjennom isotopmerkingsekspimenter skille mellom disse to mekanismene?

JACS 95, 8096 (1973)

Oppgave 8 :

I figuren nedenfor er hastighetene for to ringslutningsreaksjoner gjengitt grafisk som funksjon av størrelsen på den dannede ringen.

Forklar årsakene til den viste sammenhengen mellom ringstørrelse og sykliseringshastighet. Diskuter mulig(e) årsak(er) til forskjellene i de to viste kurvene.

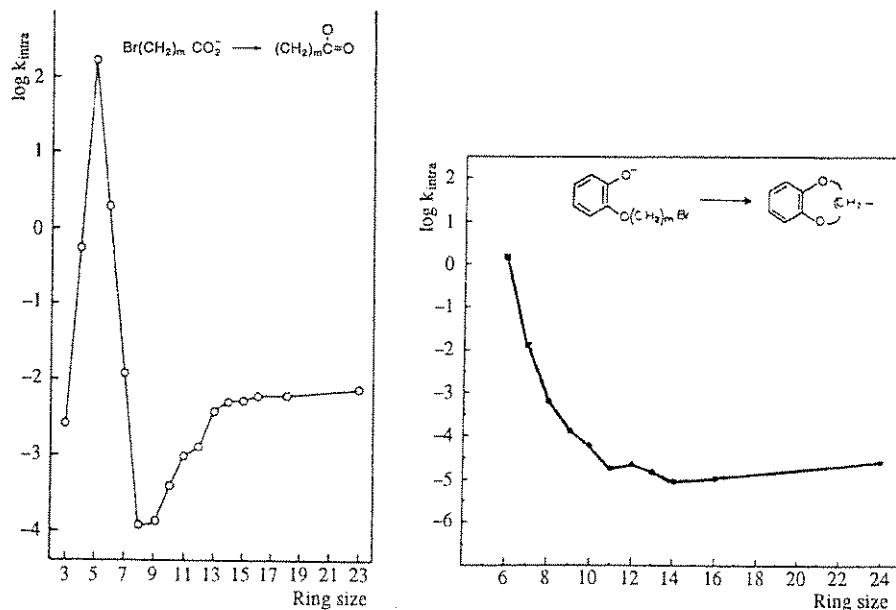


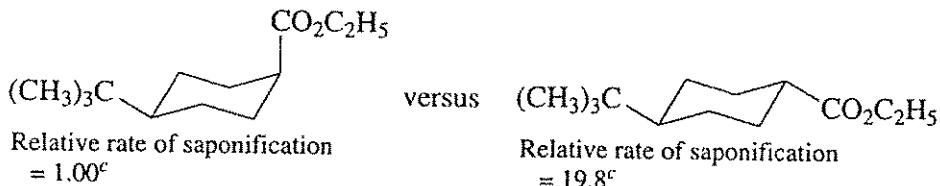
Fig. 3.11. Rates of ring closure of ω -bromoalkanecarboxylates (left) and ω -bromoalkyloxyphenolates (right). [Reproduced from Acc. Chem. Res. 14:95 (1981) by permission of the American Chemical Society.]

(C/S A4, ch.9, p. 167ff)

Stud. nr.: _____

Oppgave 9 :

trans-Isomeren til 4-*tert.*-butylsykloheksansyre-etylester hydrolyses ca. 20 x raskere enn *cis*-isomeren.



Forklar årsaken til denne hastighetsforskjellen.

(C/S A4(2000), ch.3, p. 157ff)

Oppgave 10 : (denne oppgaven vektes dobbelt i f.t. de øvrige)

Syrekonstant og ioniseringentalpi ΔH° (av den konjugerte syren) av noen para-substituerte pyridiner er gjengitt i tabellen nedenfor.

- Regn ut ionisering-entropien ΔS° (v. 25°C) for amino (R = NH₂) og cyano (R = CN) pyridinderivatene. Kommenter bidragene av entalpi og entropi til basisiteten av pyridinene.
- Undersøk hvilke Hammett-gruppekonstanter (σ , σ^+ , σ^-) som korellerer best med pK_a verdiene og kommenter resultatet kort.
- For det beste σ -settet estimer ρ -verdien og sjekk også hvor god korrelasjonen mellom det σ -settet og ioniserings-entalpien ΔH° er.

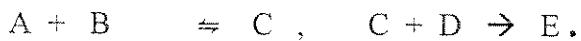


| R | ΔH° | |
|------------------|------------------|------------|
| | pK _a | (kcal/mol) |
| H | 5.21 | 4.8 |
| NH ₂ | 9.12 | 11.3 |
| OCH ₃ | 6.58 | 6.8 |
| CH ₃ | 6.03 | 6.1 |
| Cl | 3.83 | 3.6 |
| Br | 3.75 | 3.5 |
| CN | 1.86 | 1.3 |

(JCS 1964, p3591; JACS 96, 7308,(1974))

Oppgave 11 :

Utledd hastighetsuttrykket for dannelsen av E i følgende reaksjonssystem:



Universell gasskonstant..

$$R = 1,987 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} = 8,315 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Hammett σ -parametere (fra C/S 4.utg.)Table 4.5. Substituent Constants^a

| Substituent group | | σ_m | σ_p | σ^+ | σ^- | σ_I | σ_R^0 |
|-------------------|--|--------------|--------------|------------|------------|------------|--------------|
| Acetamido | CH ₃ CONH | 0.14 | 0.0 | -0.6 | 0.47 | | |
| Acetoxy | CH ₃ CO ₂ | 0.39 | 0.31 | 0.18 | | | |
| Acetyl | CH ₃ CO | 0.36 | 0.47 | | 0.82 | 0.20 | 0.16 |
| Amino | NH ₂ | -0.09 | -0.30 | -1.3 | | 0.12 | -0.50 |
| Bromo | Br | 0.37 | 0.26 | 0.15 | | 0.44 | -0.16 |
| <i>t</i> -Butyl | (CH ₃) ₃ C | -0.09 | -0.15 | -0.26 | | | |
| Carbomethoxy | CH ₃ O ₂ C | 0.35 | 0.44 | | 0.74 | 0.20 | 0.16 |
| Carboxy | HO ₂ C | 0.35 | 0.44 | | 0.73 | | |
| Chloro | Cl | 0.37 | 0.24 | 0.11 | | 0.46 | -0.18 |
| Cyano | CN | 0.62 | 0.70 | | 0.99 | 0.56 | 0.08 |
| Ethoxy | C ₂ H ₅ O | 0.1 | -0.14 | -0.82 | | | |
| Ethyl | C ₂ H ₅ | -0.08 | -0.13 | -0.30 | | | |
| Fluoro | F | 0.34 | 0.15 | -0.07 | | 0.50 | -0.31 |
| Hydrogen | H | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Hydroxy | OH | 0.13 | -0.38 | -0.92 | | | |
| Methanesulfonyl | CH ₃ SO ₂ | 0.64 | 0.73 | | 1.05 | 0.60 | 0.12 |
| Methoxy | CH ₃ O | 0.10 | -0.12 | -0.78 | | 0.27 | -0.42 |
| Methyl | CH ₃ | -0.06 | -0.14 | -0.31 | | -0.04 | -0.13 |
| Nitro | NO ₂ | 0.71 | 0.81 | | 1.23 | 0.65 | 0.15 |
| Phenyl | C ₆ H ₅ | 0.05 | 0.05 | -0.18 | 0.08 | | |
| Trifluoromethyl | CF ₃ | 0.46 | 0.53 | | 0.74 | 0.42 | 0.08 |
| Trimethylammonio | (CH ₃) ₃ N ⁺ | 0.99 | 0.96 | | | | |
| Trimethylsilyl | (CH ₃) ₃ Si | -0.04 | -0.07 | | | | |

a. Values of σ_m , σ_p , σ^+ , and σ^- from O. Exner, in *Correlation Analysis in Chemistry*; N. B. Chapman and J. Shorter, eds., Plenum Press, New York, 1978, Chapter 10. Values of σ_I and σ_R^0 from J. Bromilow, R. T. C. Brownlee, V. O. Lopez, and R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **44**:4766 (1979). Values of σ_m and σ_p shown in boldface type are regarded as particularly reliable.