



Kontaktperson : Rudolf Schmid
Institutt for kjemi, Realfagbygg
Tlf.: 735 96203 (evt.91375546)

Stud nr. : _____

EKSAMEN I EMNE SIK 3064

FYSIKALSK ORGANISK KJEMI

TORS DAG 05. DESEMBER 2002,
TID: KL. 09:00 - 14:00

Tillatte hjelpemidler : D
Godkjent enkel lommekalkulator
linjal
molekylmodeller.

Ingen trykkte eller håndskrevne hjelpemidler er tillatt

Dette oppgavesett består av 5 sider :
3 sider med 9 oppgaver (s. 2-4), og 1 tabell/data-ark (s. 5).
Spesielt vektete oppgaver er markerte som sådanne.
Alle oppgaver skal besvares.

Sensurdato : Mandag, 06.01 2003

Stud. nr.: _____

Oppgave 1 :

Definer :

- Hammett- σ^+ -konstanten,
- mikroskopisk hastighetskonstant,
- begrepet “*gauche*”,
- basisistetskonstanten H_{-} ,
- begrepet “enantiotop”.

Oppgave 2 :

Gjør kort rede for *Brønsted* katalyse-loven.

(C/S A4, c.4, s. 230f)

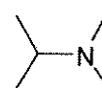
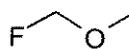
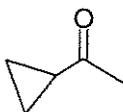
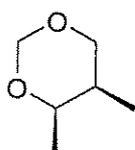
Oppgave 3 :

- Definer *Markovnikov*-addisjon og *anti-Markovnikov*-addisjon (*Markovnikoff* på engelsk-russisk).
- Definer *Saytzev*-eliminering og *Hofmann*-eliminering og plasser dem i dagens mekanistiske inndelinger for elimineringssreaksjoner.

(C/S A4, c.6, s. 353, 385)

Oppgave 4 :

Tegn den foretrukne konformasjonen av de følgende molekylene og forklar valget ditt:



Stud. nr.: _____

Oppgave 5 :

Nedenfor er det gitt pK_a -verdier for (deprotoneringen av) noen substituerte metan-derivater :

	pK_a
CH_3NO_2	17,2
CH_3COPh	24,7
CH_3COCH_3	26,5
$CH_3SO_2CH_3$	31,1
CH_3CN	31,3
$CH_3CON(C_2H_5)_2$	34,5

Forklar årsakene til rekkefølgen: fra nitrometan som den mest sure til dietylacetamid som den minst sure

Gi et anslag for aciditeten (pK) av en alkylsubstituert metan (f.eks. etan) til sammenlikning.

Gi et anslag for aciditeten (pK) av den "disubstituerte metanen" diacyl-metan = 2,4-pentandion.

(C/S A4. c.7, p.416ff)

Oppgave 6 :

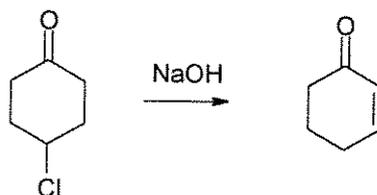
Undersøk (grafisk) hvilket sett med Hammett- σ -konstanter (blant σ_m , σ_p , σ^+ og σ^-) som best korellerer med syrekonstantene gitt for metylprotonene i forbindelsene nedenfor.

	pK_a
CH_3NO_2	17,2
CH_3COPh	24,7
CH_3COCH_3	26,5
$CH_3SO_2CH_3$	31,1
CH_3CN	31,3

Gjengi figurene (ruteark-nøyaktighet holder) for de undersøkte σ -settene, estimer utledbar(e) ρ -verdi(er) hvis mulig, og diskuter eventuelle trender som vises.

Oppgave 7 :

Forslå en (heterolytisk) reaksjonsmekanisme for den følgende reaksjonen

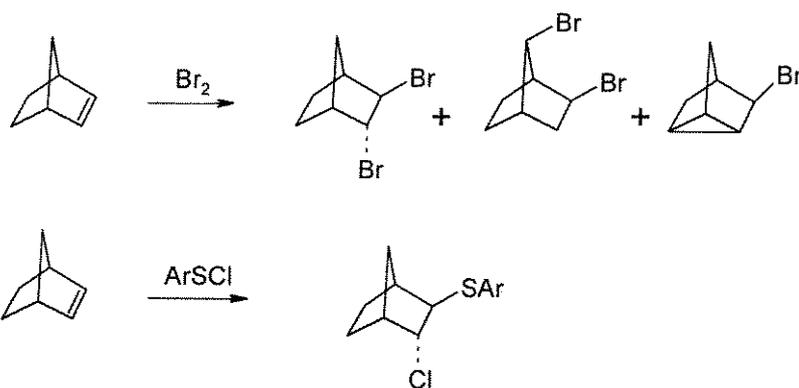


(Bruk piler for å indikere elektronforflyttinger og ikke kombiner flere trinn i samme strukturtegnning - hvert trinn for seg.)

Stud. nr.: _____

Oppgave 8 :

Addisjonsreaksjonen til norbornen ([2.2.1]bicyclohepten) med henholdsvis brom og arylbensen-sulfenylklorid (ArSCl) gir produktene vist i reaksjonlikningene nedenfor.

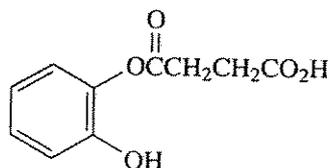


Foreslå reaksjonsmekanismer som forklarer produktene, og grunngi hvorfor bare bromeringen gir omleirings-produkter.

(LR1,p.399; JACS 78,5678(1956))

Oppgave 9 : (denne oppgaven vektet dobbelt i forhold til de øvrige)

I den nedenforstående esteren kan det påvises intramolekylær katalyse i forsåpningen av estergruppen.



- Skisser en eller flere mulige reaksjonsmekanismer som fører til intramolekylær katalyse av esterhydrolysen.
- Utlede reaksjonshastighetsliknignen(e) som passer med de(n) foreslåtte mekanismen(e); hvis aktuelt, foreslå kinetiske eksperimenter som kunne avgjøre valget mellom alternative reaksjonsmekanismer.
- I hvilke pH-områder er den interne katalysen effektiv, i hvilke pH-områder undertrykkes katalysen ?

(JACS: 93 3827 (1971))

Stud. nr.: _____

Universell gasskonstant

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

Hammett σ -parametre (Tab. 4.5) og utvalgte ρ -parametere (Tab. 4.6) (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.

Table 4.6. Reaction Constants^a

Reaction	ρ
ArCO ₂ H \rightleftharpoons ArCO ₂ ⁻ + H ⁺ , water	1.00
ArCO ₂ H \rightleftharpoons ArCO ₂ ⁻ + H ⁺ , EtOH	1.57
ArCH ₂ CO ₂ H \rightleftharpoons ArCH ₂ CO ₂ ⁻ + H ⁺ , water	0.56
ArCH ₂ CH ₂ CO ₂ H \rightleftharpoons ArCH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻ + H ⁺ , water	0.24
ArOH \rightleftharpoons ArO ⁻ + H ⁺ , water	2.26
ArNH ₃ ⁺ \rightleftharpoons ArNH ₂ + H ⁺ , water	3.19
ArCH ₂ NH ₃ ⁺ \rightleftharpoons ArCH ₂ NH ₂ + H ⁺ , water	1.05
ArCO ₂ Et + ⁻ OH \rightarrow ArCO ₂ ⁻ + EtOH	2.61
ArCH ₂ CO ₂ Et + ⁻ OH \rightarrow ArCH ₂ CO ₂ ⁻ + EtOH	1.00
ArCH ₂ Cl + H ₂ O \rightarrow ArCH ₂ OH + HCl	-1.31
ArC(Me) ₂ Cl + H ₂ O \rightarrow ArC(Me) ₂ OH + HCl	-4.48
ArNH ₂ + PhCOCl \rightarrow ArNHCOPh + HCl	-3.21

- a. From P. R. Wells, *Linear Free Energy Relationships*, Academic Press, New York, 1968, pp. 12, 13.