



Side 1 (av 6)

Kontaktperson : Rudolf Schmid
Tlf.: 735 96203 (evt.91375546)
Institutt for kjemi, Realfagbygg, tel. 73550870

Stud nr. : _____

EKSAMEN I EMNENE TKJ 4180 (OG SIK 3064)
FYSIKALSK ORGANISK KJEMI
(ORDINÆR EKSAMEN)

TORS DAG 9. DESEMBER 2004,
TID: KL. 09:00 - 13:00

Tillatte hjelpemidler : D

Godkjent enkel lommekalkulator
molekylmodeller.

Ingen trykkte eller håndskrevne hjelpemidler er tillatt

Dette oppgavesett består av seks - 6 - sider :

1 forside (s. 1), 4 sider med 7 oppgaver (s. 2-5) og 1 tabell/data-ark (s. 6).

Vektingen av hver oppgave er oppgitt, maksimal poengtall er 100.

Alle oppgaver må besvares for 100 poeng og full uttelling.

Sensurdato : Fredag, 07.01.2005

Oppgave 1 : (2 poeng pr. del-svar, maks. 5 av 6 : **maks. 10 poeng**)

Definer, kort (!) :

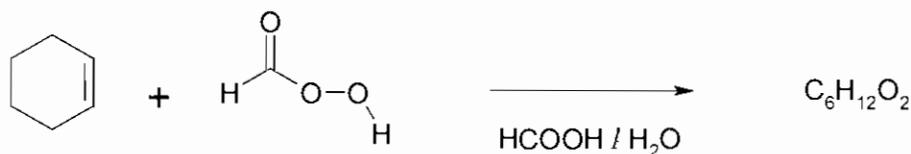
- a) Konformasjonell fri energi ($-\Delta G^\circ$), (C/S A4 (2000), ch 3 3, p 139f)
- b) Nukleofil konstant, $k_{\text{CH}_3\text{I}}$, (C/S A4 (2000), ch 5 5, p 291)
- c) Supersyre (C/S A4 (2000), ch.5 7, p 286)
- d) "Hofmann-regelen" og "Saytsev-regelen", (C/S A4 (2000), ch.6 7, p385)
- e) *Strain energy* - spennings-energi, (C/S A4 (2000), ch.3, p 123)
- f) "Exploded transition state" (i S_N -reaksjoner). (C/S A4 (2000), ch.5. 3, p273)

Oppgave 2 : (5 + 10 = 15 poeng)

- a) Hva er et "fenonium-ion" ("*Phenonium ion*")? Når og i hvilke sammenheng eksisterer det ? (C/S A4 (2000), ch 5 10., p 314ff)
- b) Definer begrepene Lewis syre og Lewis base. Gi en kvalitativ forklaring av begrepene "hard" og "myk" syre (eller base) og faktorene som bestemmer om en Lewis-syre (-base) er hard eller myk. Presenter (en) metode(r) for kvantitativ å beskrive hardhet/mykhet. Gi 2 eksempler på harde og på myke Lewis-syrer og Lewis-base hver (i alt 8). (C/S A4, ch.1.2.3, s 20ff og ch 4.9 235ff, c.5 5, p. 293)

Oppgave 3 : (7 + 8 = 15 poeng)

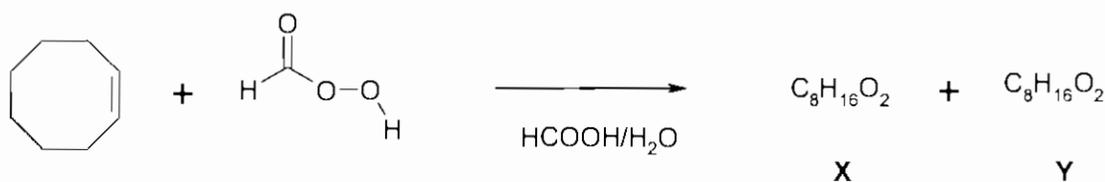
- a) Permaursyre-oksidasjon i vandig maursyre av sykloheksen gir ett hovedprodukt med bruttoformelen $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Beskriv reaksjonsmekanismen og produktet (inkl. stereokjemi).



Oppg. 3 fortsetter ...

(Oppg. 3 fortsatt)...

- b) Den samme reaksjonen gjennomført med en "mellomstor" ring, syklo-okten, gir (bl.a.) to produkter med bruttoformel $C_8H_{16}O_2$, hvorav den mindre komponenten **X** var den som tilsvarer produktet som dannes i analogi til reaksjonen med sykloheksen (jfr. 3.a)). $C_8H_{16}O_2$ -hovedkomponenten **Y** har derimot en annen struktur.



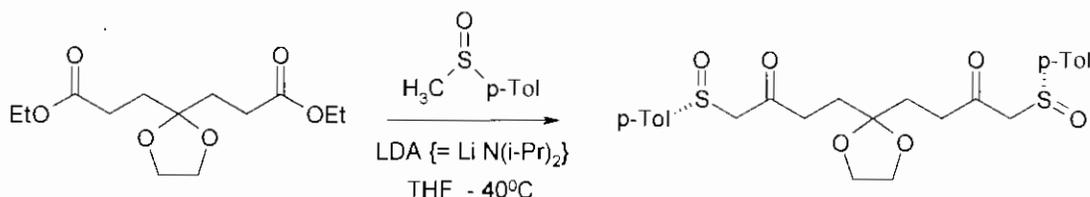
Beskriv de to produktene (inkl. stereokjemi), og foreslå reaksjonsmekanismen for dannelsen av **Y** (dannelsen av **X** er forutsatt analog til i 3.a)).

(Lowry/Richardson. "Mechan. & Theory Org. Chem.", Harper/Row, 1976, p 314ff)

Oppgave 4: (7 + 3 + 5 = 15 poeng)

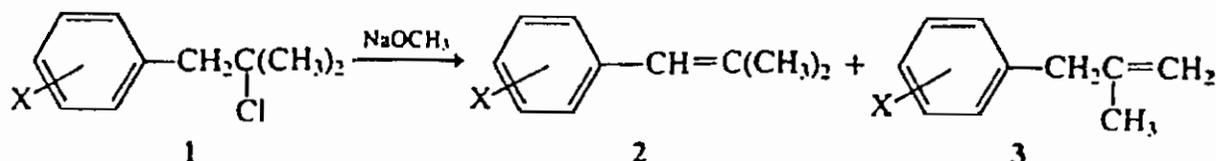
(Ref.: G.Solladié & al., J.Org. Chem. 60, 4988, (1995))

- Tegn opp ditt forslag til reaksjonsmekanisme for syntesetrinnet nedenfor (tegn kun for én av de to symmetriske gruppene).
- For dette syntesetrinnet, beskriv konfigurasjonene av de stereogene sentrene i produktet v.h.a. *R/S*-konvensjonen. Hvilken konfigurasjon har sulfoksid-reagenset?
- I syntesen tilsettes diester-ketalen til en blanding av litt over 4 ekvivalenter av sulfoksid og LDA-base; reaksjonen avsluttes ved tilsats av mettet vandig ammoniumkloridløsning. Gi en forklaring for at det må brukes totalt minst 4 ekvivalenter med sulfoksid og base for å få produkt i tilfredsstillende utbytte.



Oppgave 5: (10 poeng)

Fenylring-substituert 1-aryl-2-metyl-propylklorid **1** reagerer med natriummetoksid til en produktblanding av olefinene **2** og **3**.



Fra produktforholdet kan de relative hastighetene for dannelse av intern (**2**) og terminal olefin (**3**) beregnes. Begge hastighetene viser 2.-orden kinetikk (1.orden m.h.t. substrat, 1.orden m.h.t. base). Hastigheten for dannelsen av **2** er substituentavhengig (med $\rho = 1,4$), men for dannelsen av **3** er den substitutenetuavhengig (med $\rho = -0,1 \pm 0,1$).

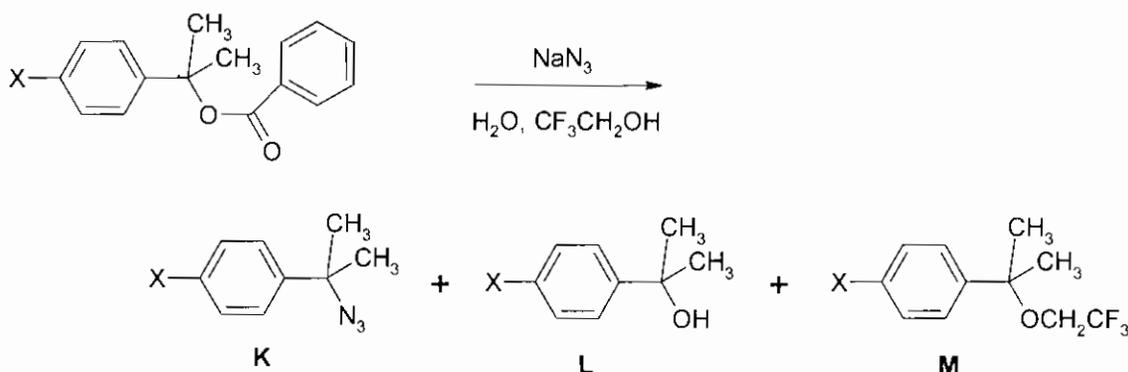
Forklar de mekanistiske opplysningene som er gitt og diskuter hvordan disse observasjonene gir informasjon om reaksjonsmekanismen.

(C/S A4 (2000), ch 6, probl. 10.a, p101)

Øker eller minker andelen av intern olefin **2** når $X = p\text{-NO}_2$ i forhold til når $X = \text{H}$? Kan du gi et anslag for faktoren som andelen av **2** øker eller minker med?

Oppgave 6: (8 + 5 + 7 = 20 poeng)

- a) Reaksjonen av ring-substituerte kumyl-benzoater (2-fenyl-2-propyl-benzoater) i løsningsmiddelblanding trifluoretanol - vann (1:1) har en omsetningshastighet av utgangsstoff som er konstant, selv når det tilsettes natriumazid (NaN_3) i konsentrasjoner opp til 0,5 M. Derimot er produktsammensetning klart avhengig av ringsubstituenten: Elektron-donerende ("*electron-releasing*") substituenten fremmer dannelsen av azidprodukt **K**, mens elektrontrekkende ("*electron-withdrawing*") substituenten favoriserer dannelsen av løsningsmiddeladdukter, alkohol **L** eller trifluoretyleter **M**.



Formuler en detaljert reaksjonsmekanisme og forklar hvordan de eksperimentelle resultatene kan forklares.

(C/S A4 (2000), ch 5, probl. 26, p 348)

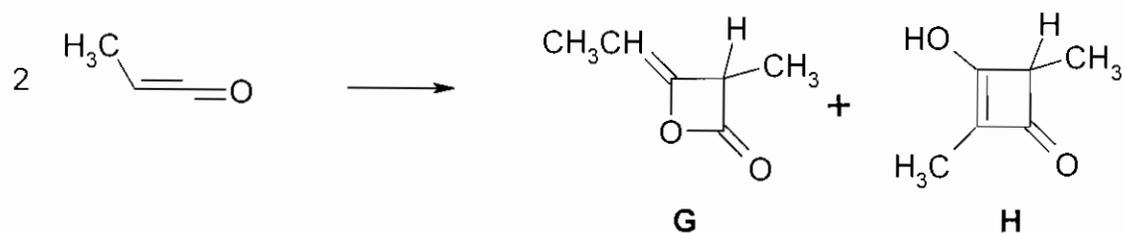
Oppg. 6 fortsetter...

Fortsettelse av Oppg. 6 ...

- b) Hvis en av metylgruppene i utgangsstoffene var substituert med deuterium-atomer istedenfor protoner, ville du forventet at en kinetisk isotop-effekt ($k_H/k_D \neq 0$) kunne observeres, eller ikke. Gi en kort begrunnelse, og i tilfelle du forventer en isotopeffekt, hvilke type og i hvilken størrelsesorden (et ca.-tall ønskes) er den ?
- c) Også ved isotop-skifte i løsningsmiddelet kan reaksjonshastigheter endres i mange reaksjoner (løsningsmiddel-isotopeffekter). Forklar typene løsningsmiddel-isotopeffekter som finnes, og tolkningene de tillater m.h.t. mulige/uaktuelle mekanismer for den aktuelle reaksjonen.
Ut fra reaksjonsmekanismen du har postulert i delspørsmål A) ville du forvente en hastighetsendring, dersom reaksjonen ble utført med tungt vann (D_2O) istedenfor vanlig vann i løsningsmiddelblandingen ? Grunngi din prognose.

Oppgave 7 : (5 + 10 = 15 poeng)

Metylketen dimeriserer spontant, og det kan postuleres to alternative strukturer av dimeren. Eksperimentelt bestemmes dimerens pK_a til 2,8.



- a) Forklar hvilken av de to strukturerne **G** og **H** du anser som mest sannsynlig ut fra observert pK_a .

(C/S A4 (2000), ch 7, probl 19, p 446)

- b) Rasemater av organiske syrer kan ofte rasemat-spaltes ved fraksjonert utkrystallisering (som diastereomere salter) med en kiral base (f.eks. 1-fenyletylamin). Forutsett at det finnes kirale baser som gir gode krystallisater med to mulige konjugerte metylketen-dimerene, og at det derfor i prinsippet var en mulighet for klassisk rasematspaltning . Diskuter om slik klassisk rasematspaltning kunne være aktuelt og føre til to rene enantiomerer for hhv. **G** og **H** (som kan være mer eller mindre gode syrer).

Universell gasskonstant .

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

I alle de følgende oppgaver skal du bruke 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.