



Side 1 (av 6)

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

Stud nr. : \_\_\_\_\_

**EKSAMEN I EMNET TKJ 4180**  
**FYSIKALSK ORGANISK KJEMI**

**ONSDAG 14. DESEMBER 2005,**  
**TID: KL. 15:00 - 19:00**

Med feilene i tekst og figur rettet etter eksamenen  
(etter muntlig oppretting i løpet av eksamenstiden)

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 6 oppgaver (s. 2-5) og 1 tabell/data-ark (s. 6).

Vektingen av hver oppgave er oppgitt, maksimal poengtall er 80.

Alle oppgaver må besvares for 80 poeng.

Sensurdato : Fredag, 13.01.2006

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

Definer, kort (!) :

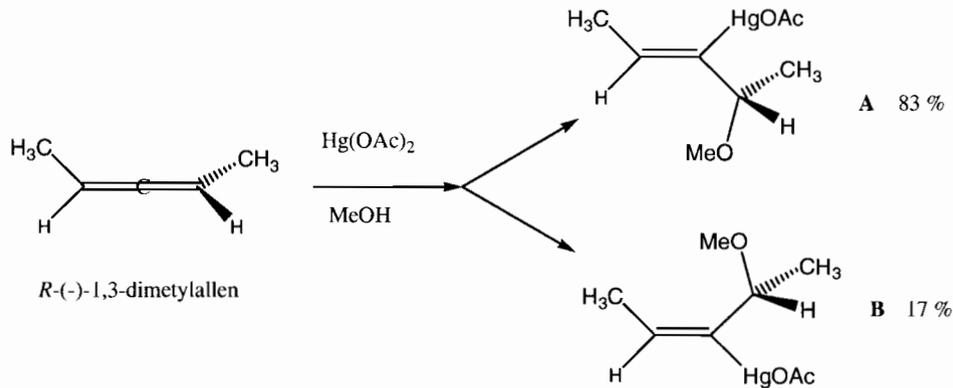
- a) “*ab initio*” (Regning) (C/S A4 (2000), ch.1.3, p.25 f.)
- b)  $\alpha$ -Haloketon-effekt (C/S A4 (2000), ch.3.3., p.145)
- c) Basisistetskonstanten  $H_{-}$  (C/S A4 (2000), ch.7.1, p.406)
- d) Enten ”CD-kurve”, eller ”ORD-kurve”, av et kiralt stoff (C/S A4 (2000), ch.2.1, p77f)
- e) Nukleofil katalyse (C/S A4 (2000), ch.8, p.477, 485,m.fl.)
- f) Allylic strain (”Allylisk spenning”) (C/S A4 (2000), ch.3.3, p3144, ch.7.3, p.431f)

**Oppgave 2 :** ( 5 + 5 = 10 poeng)

- a. Definer hva spesifikk syrekatalyse er. Hvordan kan spesifikk syrekatalyse i en gitt reaksjon eksperimentelt identifiseres og bekreftes i forhold til andre tenkbare (katalyse-) mekanismer ? (C/S A4 (2000), ch..4.8., p 229f, 232)
- b. Definer begrepet 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 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 235f. ch..5.5. p, 293)

**Oppgave 3:** ( 2 + 2 + 6 = 10 poeng )

Reaksjon av kiral 1,3-dimetyl-allen med kvikksølv(II)acetat og metanol gir opphav til to stereoisomerer med oppgitt utbytte og stereokjemi.



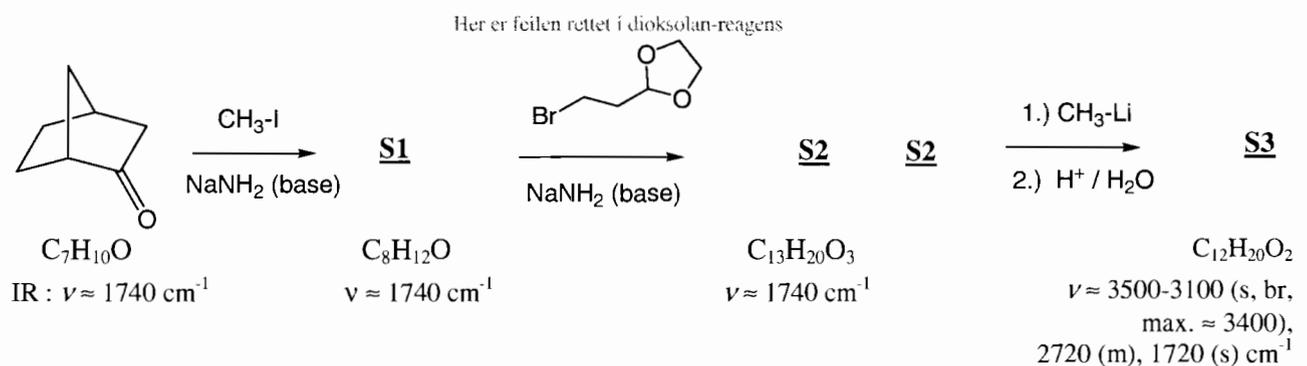
- Spesifiser stereokjemien entydig v.h.a. de nødvendige standard-”prefiksene” for hvert av de to stereoisomerene **A** og **B**.
- Anta at du har funnet den spesifikke optiske rotasjonen av ren isomer **A** i litteraturen, og anta for enkelthets skyld at den var 100. Du har ikke funnet noe for **B**. Kan du uten videre beregne de relative konsentrasjonene mellom **A** og **B** basert på måling av optisk rotasjon,  $\alpha$ , av den rene produktblandingen, og hvis ja, oppgi tallet for  $\alpha$  du ville fått målt, basert på denne produktblandingen (**A** og **B** i mengdeforholdet 83 : 17); oppgi også formelen til beregnings-prosedyren.
- Skisser reaksjonsmekanisme(r) for denne reaksjonen. Mekanisemen skal kunne forklare dannelsen av de to isomerene og deres relative utbytter.

(JACS **90**, 1968, s.6541ff., og  
D.S.Matteson, "Organometallic Reaction Mechanisms of the Nontransition Elements", 1974, s. 208)

**Oppgave 4:** ( 3 + 4 + 5 = 12 poeng )

Basert på de oppgitte utgangsstoffer og reagenser, forutsi mellom- og sluttprodukt i disse synteserinnene fra en syntese av  $\beta$ -santalol :

Skisser enkle reaksjonsmekanismer for hvert trinn, og indiker stereokjemien grafisk og v.h.a. de aktuelle prefiksene for **S1** - **S3**.



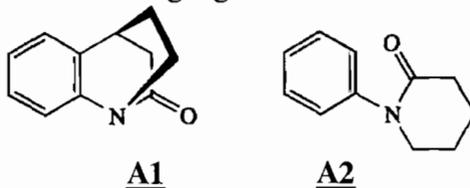
Charles S.Sell, "A fragrant introduction to terpenoid chemistry". The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2003, p. 146.

**Oppgave 5 :** (4 + 3 + 5 = 13 poeng)

a) Beskriv reaksjonsmekanismen for aminolyse av estere.

(C/S A4, ch..8.7, s. 479f.)

b) Når de to sykliske amidene (= laktamene) **A1** og **A2** hydrolyseres, skjer reaksjonen med veldig ulik hastighet - det ene er  $10^7$  ganger raskere enn det andre.



Bestemm hvem som er raskest, og gi en mekanistisk forklaring for den store forskjellen.

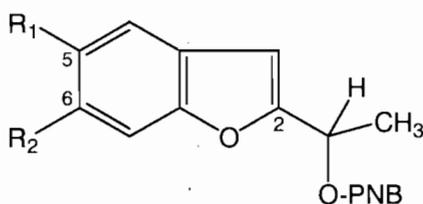
(C/S A4, ch..8.7, s. 482f. og ch.8 probl. 9, s. 499)

c) Reaktiviteten av karboksylsyrederivater (amider, halogenider, anhydrider, estere, syrer, karboksylat-anion) i forhold til nukleofiler er ganske forskjellige. Diskuter faktorene som bestemmer de relative reaktivitetene av de ulike karboksylsyre-derivatene, og gi også en kvantitativ ide om relativ reaktivitet.

(C/S A4, ch..8.4, s. 473f.)

**Oppgave 6 :** (5 + 3 + 3 + 4 + 4 + 4 + 2 = 25 poeng)

PNB-Estere av etanol som var substitutert på C-1 av 2-benzofuryl-grupper ble solvolysert i 80 % etanol (i vann). Effekten på reaksjonshastigheten av substitutenter i 5- og 6-stilling på benzenringen i benzofuryl-gruppen ble undersøkt. (PNB = *para*-nitrobenzoyl, *p*-NO<sub>2</sub>-Ph-C(O)-)



1	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = H
2	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = OCH <sub>3</sub>
3	R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H
4	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>
5	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H
6	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = Cl
7	R <sub>1</sub> = Cl	R <sub>2</sub> = H
8	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
9	R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> = H

**Tabell :**

Solvolysehastigheter av substituerte 1-(2-benzfuryl)-etyl-*p*-nitrobenzoater i 80% vandig etanol ved 75° C

<sup>a</sup> ekstrapolert fra lavere temperaturer. <sup>b</sup> beregnet fra data for fenylfosfinat ved bruk av  $k_H/k_{PNBO} = 1,97 \times 10^3$ .

Substituent (edukt)	k, (s <sup>-1</sup> )	log (k/k <sub>H</sub> )
H (1)	2,45 × 10 <sup>-5</sup>	0,00
6-OCH <sub>3</sub> (2)	7,67 × 10 <sup>-3</sup> <sup>a</sup>	2,50
5-OCH <sub>3</sub> (3)	8,23 × 10 <sup>-5</sup>	0,53
6-CH <sub>3</sub> (4)	2,87 × 10 <sup>-4</sup>	1,07
5-CH <sub>3</sub> (5)	6,80 × 10 <sup>-5</sup>	0,44
6-Cl (6)	6,30 × 10 <sup>-6</sup>	-0,59
5-Cl (7)	1,50 × 10 <sup>-6</sup>	-1,21
6-NO <sub>2</sub> (8)	1,87 × 10 <sup>-8</sup> <sup>b</sup>	-3,12
5-NO <sub>2</sub> (9)	3,12 × 10 <sup>-8</sup> <sup>b</sup>	-2,68

(D.S.Noyce & R.W.Nichols, Journ. Org. Chem. 37 (1972), 4306 ff.)

- a) Undersøk for de esterene som er substituert i 6-posisjon ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = X$ ) om det kan finnes en tilfredsstillende Lineær Fri Energi Relasjon for reaksjonen (jfr. tabellen (Table 4.5) på side 6 i oppgavesettet). Diskuter utfallet av forsøkene (illustrer det ved enkle skalariktige grafer på rutepapir):  
Hva er beste sigma-sett? Hva sier det om mekanismen, og hva sier reaksjonskonstanten  $\rho$  i forhold til den? Beskriv det du antar er mekanismen.
- b) Prøv sigma-settene (kun v. flere enn 2 datapunkter) på de 5-substituerte estrene ( $R_1 = X$ ,  $R_2 = H$ ) og sammenlign utfallet med 6.a) (illustrer også det ved tilsvarende enkle grafer).
- c) Bl.a. for 6-metoksy-derivatet ble hastighetskonstanter bestemt ved flere temperaturer og følgende verdier ble registrert (2 målinger pr. temperatur):

Temp.	$k$ ( $s^{-1}$ ) :	$\ln(k)$
25° C	$4,42 \times 10^{-5}$	-10,03
	$4,58 \times 10^{-5}$	-9,991
45° C	$4,53 \times 10^{-4}$	-7,7
	$4,60 \times 10^{-4}$	-7,684
60° C	$1,87 \times 10^{-3}$	-6,282
	$1,92 \times 10^{-3}$	-6,255

Bestem aktiveringsenergien,  $E_a$ , fra disse data.

- d) Det blir foreslått å kontrollere resultatene for denne reaksjonen i nye eksperimenter som følges v.h.a. proton-NMR-spektroskopi, og derfor utføres i per-deutererte NMR-løsningsmidler ( $d_6$ -etanol/ $D_2O$ ), under ellers mest mulig like forhold.  
Bli de dermed NMR-bestemte kinetiske resultatene identiske med de resultatene som ble oppnådd tidligere i vanlige, løsningsmidler?  
Hvis det var forskjell, hvilke endringer kunne en evt. forvente ved reaksjon i det deutererte NMR-løsningsmiddelet? Og forventes eventuelle slike endringer fra protiske til deutererte reaksjoner å være like for alle typer løsningsmidler og reaksjoner?
- e) De i litteraturen beskrevne eksperimentene ble gjennomførte med rasemiske blandinger. Anta at du testet solvolysen, under ellers like betingelser, med ett rent enantiomer som utgangsstoff:  
Hva forventer du at stereokjemien i solvolyseproduktet/ene ville bli? Forklar din prognose. Hvilke metoder hadde du brukt for å bestemme det stereokjemiske utfallet (grunngi (ut-) valget).  
Hadde ORD eller CD vært brukbare metoder til å bestemme den absolutte konfigurasjonen for hovedproduktet, når du kjenner den absolutte konfigurasjonen og ORD el. CD for utgangsstoffet?
- f) Studer mekanismen videre og bruk isotopeffekt-studier. Du kan bruke stoffer som enten er merket på de aromatiske protonene, på etyl-C-1-protonet eller etyl-C-2-protonene. Hvilke effekter, om noen, ville du forvente for de tre alternativene. Gi et anslag på den forventede størrelsen til  $k_H/k_D$ -effekten for hvert av de 3 alternativene (basert på mekanismen du antar som den mest sansynlige).
- g) Foreslå en kort (akiral) syntese fra umerket utgangsprodukt som produserer 1-(2'-benzofuryl)etanol (produkt-alkoholen av A) som er detarium-merket, enten i etyl-1-posisjonen, eller i etyl-2-posisjonen (begge er, etter forestring med  $PNBCl$ /pyridin, aktuelle utgangsstoffer for isotopeffekt-studiene i del-oppgave 6.f).

## Universell gasskonstant .

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

Hammett  $\sigma$ -parametre (Tab. 4.5) og utvalgte  $\rho$ -parametere (Tab. 4.6) (fra C/S 4.utg.)Table 4.5. Substituent Constants<sup>a</sup>

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

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

Table 4.6. Reaction Constants<sup>a</sup>

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

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