NTNU
Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet

Fakultet for naturvitenskap og teknologi
Institutt for kjemi

Kontaktperson : Rudolf Schmid
Institutt for kjemi, Realfagbygg
Tlf.: 735 96203 (evt. 913 75 546)

EKSAMEN I EMNET TKJ 4180
FYSIKALSK ORGANISK KJEMI

MANDAG 18. DESEMBER 2006,
TID: KL. 09:00 - 13:00

med korrigeringer/forbedringer.

Tillatte hjelpemidler : D
Godkjent enkel lommekalkulator
molekylmodeller.
Ingen trykte eller håndskrevne hjelpemidler er tillatt

Dette oppgavesett består av 7 - sju - sider :
1 forside (s. 1), 5 sider med 7 oppgaver (s. 2-6) og 1 tabell/data-ark (s. 7).
Vektingen av hver oppgave er oppgitt, maksimal poengtall er 80.
Alle oppgaver må besvares for 80 poeng.

……..
Eksamensansvarlig faglærer

Oppgavesettet er kontrollert :

……
Ekstern sensor

Sensurdato : Onsdag, 17.01.2007

Oppgave 1 : (2 poeng pr. del-svar, maks. 6 beste svar av 8 **: maks. 12 poeng)**

Definer, kort (!) :

a) stereoselektiv og stereospesifikk

(C/S A4 (2000), ch.2.3, p.97)

b) Merkurinium-ion

(C/S A4 (2000), ch..6.4, p.370f. & ch.6.10, p.394f.)

c) "*6-exo-trig*"-ringslutning

(C/S A4 (2000), ch.3.9, p.169ff.)

d) Enten "CD-kurve", eller "ORD-kurve", av et kiralt stoff

(C/S A4 (2000), ch.2.1, p.77f.)

e) Mikroskopisk reversibilitet

(C/S A4 (2000), ch.4.2, p.202f.)

f) Yild – ylen

(C/S A4 (2000), ch.7.2, p.424f.)

g) Aprotisk og protisk (løsningsmiddler)

(C/S A4 (2000), ch.4.10, p.237)

h) Kinetisk aciditet

(C/S A4 (2000), ch.7.1, p.407.ff.)

Oppgave 2 : ((4+3) + 5 = 12 poeng)

a. Definer hva aciditetsfunksjoner er (bruk gjerne *Hammet Acidity Function* H_0 som eksempel) og beskriv kort hovedtrekkene i bestemmelsen av de nummeriske verdien for aciditets-funksjoner.
I hvilken størrelsesorden er H_0 for
(i) 5% svovelsyre ?
(ii) 98% svovelsyre ?
(iii) Hva er en supersyre ? Gi ett eksempel.

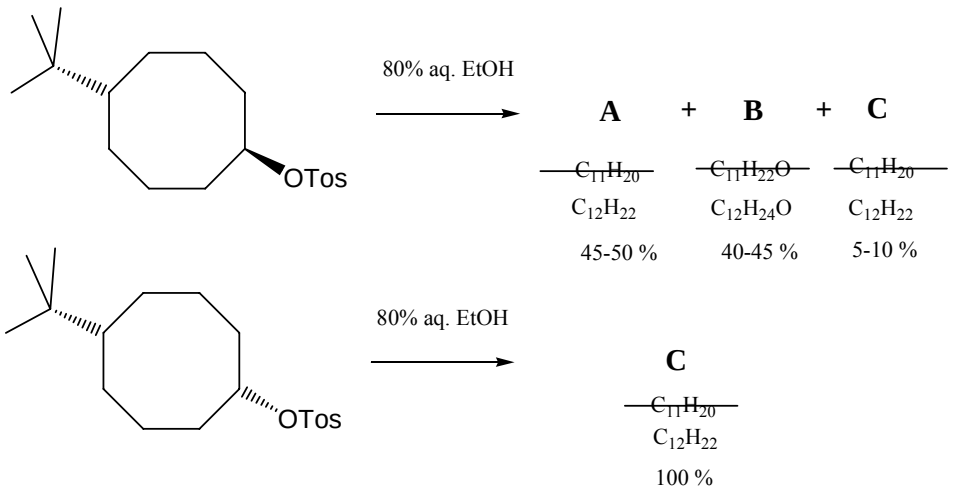
(C/S A4 (2000), ch. 4.8, p. 232 f. & (iii) ch.5.4, p. 286)

b. Beskriv den sannsynlige konformasjonen / konfigurasjonen av den antatte "sykliske" over-gangstilstanden i den kinetisk kontrollerte aldolkondensasjonen.
Bruk kondensasjonen mellom benzaldehyd og heksanal som eksempel, og diskuter produkt-stereokjemien (før evt. dehydratisering skjer).

(C/S A4 (2000), ch.8.3, p.468)

Oppgave 3 : (10 + 3 = 13 poeng)

Solvolysen av 5-substituerte syklooktyl-tosylater er undersøkt (i etanol/vann 80:20 (v/v), 25° C, pH 8,4,) :



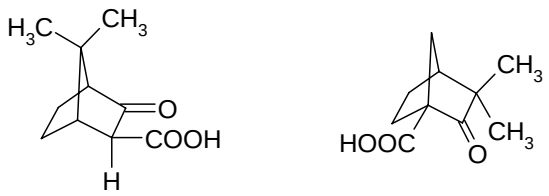
a) *Trans*- og *cis*-5-*tert*-butyl-forbindelsene gir ulike hovedprodukter, hhv. **A** + **B** og **C**.
Forslå strukturer for **A, B** og **C** og reaksjonsforløpet som fører til dem.
Hvilken av de to utgangsstoffene forventer du å reagere raskere; gi en begrunnelse.

b) Tilsvarende solvolysereaksjoner med 5-fenyl-substituerte utgangsstoffer gir lignende trender m.h.t. relativ omsetningshastighet for *cis*- og *trans*-isomerene. Sammenlignes fenyl- med anisyl- (= *p*-metoksyfenyl-) substituenter registreres følgende relative reaksjonshastigheter :
for *cis* : k(p-OMe) / k(H) = 1,14 (log k_{rel} = 0,057)
for *trans* : k(p-OMe) / k(H) = 0,7 (log k_{rel} = - 0,15)
Hvilke konklusjoner trekker du m.h.t. mekanismen(e) av solvolysen basert på disse data ?

N.L.Allinger, C.L. Neumann & H. Sugiyama, Journ.Org. Chem. 36 (1971) s. 1360-65.
(C/S A4 (2000), ch.5.11, p.324f.)

Oppgave 4 : (7 + 3 = 10 poeng)

Dekarboksylering av karboksylsyrer (evt. syresalter) ved termolyse, R-CO_2H → R-H + CO_2 , foregår under formal dannelse av et karbanion på karbonet som "mistet" bindingen til COOH-gruppen. Karbanion-stabiliserende grupper i riktig posisjon i forhold til karboksylgruppen letter dekarboksylerings-reaksjoner sterkt.
Ved gunstige konfigurasjon i utgangsstoffet tegnes reaksjonsmekanisme ofte med et syklisk, muligens konsertert forløp.
Dekarboksyleringen av de to karboksylsyrene **D** og **E** (nedenfor) er blitt undersøkt:

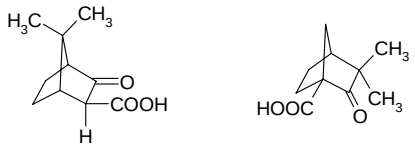


D **E**

a) Illustrer dekarboksylerings-mekanismen for molekyl **D**.

Oppgave 5 fortsetter på neste side)

4.b) Mens molekyl **D** avspalter CO_2 lett ved oppvarming til 100°C dekarboksylerer ikke molekyl **E** ved temperaturer opp til 300° C. Forklar hvorfor.

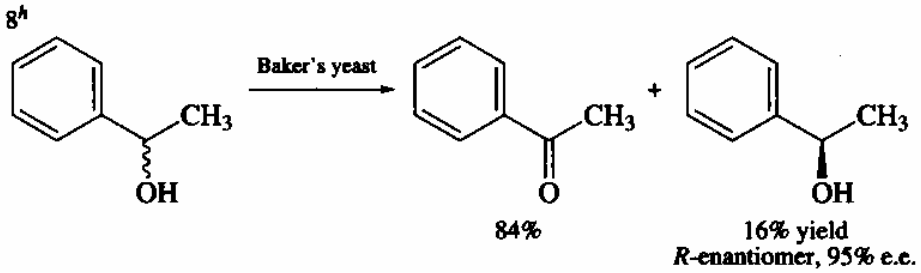


D **E**

Lowry T.H. & Richardson K.S. "*Mechanism & Theeory in Organic Chemistry*" New York, 1976, p. 255 & 266.

Oppgave 5 : (3 + 3 + 4 + (1+4) = 15 poeng)

I følgende reaksjon isoleres stoff **G**, med oppgitt utbytte og renhet.



F **G**

a) Beskriv **G** stereokjemiske entydig med fult navn

Hvilke(t) av hydrogenatom-parene (om noen) i **G** er (i) diastereotop, (ii) enantiotop eller (iii) homotop ?

(C/S A4 (2000), ch.2.4, p.105f.)

b) Hva slags navn brukes for den typen eksperiment/metodikk/prosess som denne reaksjonen er et eksempel på ?

Hvilken funksjon har bake-gjær (*Baker's yeast*) her ?

c) Det oppnås relativt lavt utbytte (bare 16 %) av det enantiomert anrikede stoffet. Hva skjer hvis vi stopper reaksjonen etter kortere tid (m.h.t. utbytte og enantiomert overskudd, e.e.) ?

Og Hva skjer om vi lar den gå lengre tid ?

(C/S A4 (2000), ch.2.2, p 89 f. & Scheme 2.7 ex. 8, p.94)

d) (i) Du ønsker å omdanne (bi-)produkt **F** til det ønskede produktet **G**. Fra hvilken prokiral side skulle da hydrogenet angripe karbonylgrguppen ?

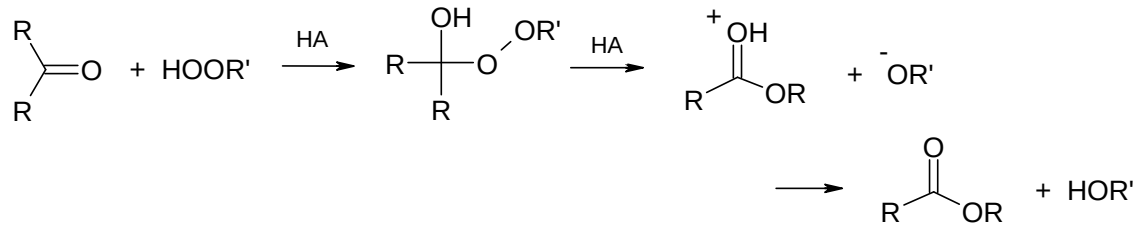
(C/S A4 (2000), ch.2.4, p.106f.)

(ii) Kan du forslå reaksjoner og reagens-typer (ikke enzymer/biokatalyse) som kunne få til denne enantioselektive omdannelsen fra **F** til **G**, fra en aromatisk keton til alkoholen ?

(F.eks. C/S A4 (2000), ch.2.4, Scheme 2.13, p.111f.)

Oppgave 6 : **(5 + 3 = 8 poeng)**

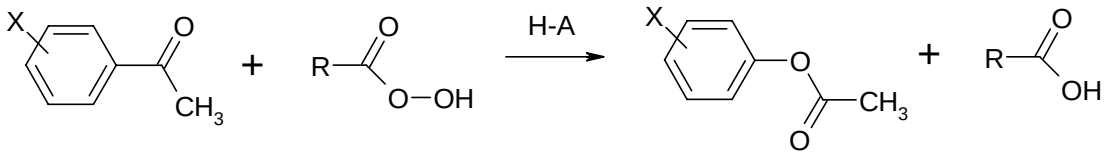
Baeyer-Villiger-oksydasjonen har blitt undersøkt m.h.t. reaksjonsmekanismen og en mulig mekanisme har blitt undersøkt nærmere:



{1}

Det har vært uklart om første eller andre trinn er hastighetskontrollerende. Begge er sannsynligvis normalt katalysert av syrer. Protonoverføringer, som i siste trinnet, ansees å være raske.

En eksperimentell undersøkelse refereres her fra Baeyer-Villiger-oksydasjon av acetofenoner :



For Baeyer-Villiger-oksydasjonen med pertrifluoreddiksyre (i {1} R= CF_3) av ulike substituerte acetofenoner ble det bestemt hastighetskonstantene (k_3). Fra disse kunne det settes opp en Hammet-plott som er vist i figuren til høyre (”Figur 6.21”).

Forfatterne bestemte ρ som -1,45.

(Legg merke til den spesielle skaleringen av y-aksen! For å få riktig log-tall : subtraher 5 log-enheter fra tallet som står på aksen. Da blir log ”k_3 ” (avleste verdier fra figuraksen):

X	log k_3
p-CH_3	2,46 - 5 = - 2,54
H	2,25 – 5 = -2,75
p-Br	1,90 – 5 = -3,10
p-Cl	1,72 – 5 = -3,28
m-NO_2	1,23 – 5 = -3,77
p-NO_2	1,035 – 5= -3,965.

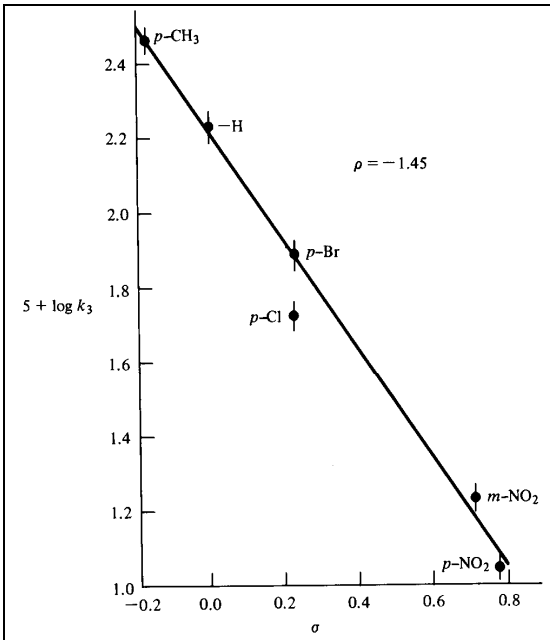


Figure 6.21 Plot of log *k* vs. σ for the Baeyer-Villiger oxidation of substituted acetophenones by CF_3COOOH in acetonitrile at 29.8°C. From M. F. Hawthorne and W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6398 (1958). Reprinted by permission of the American Chemical Society.

Figur kopiert fra : T.H.Lowry & K.S:Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper & Row, New York, 1976, s. 331

a) Vurder resultatene av undersøkelsen med hensyn til om det kan trekkes slutninger om 1. eller 2. trinn er det hastighetskontrollerende.

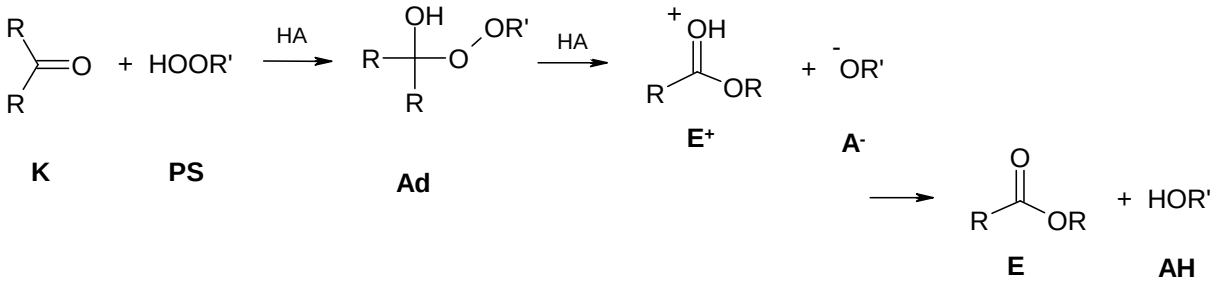
Hvis svaret er ja, rapporter ditt valg og grunngi din vurdering.

b) *p*-Metoksy-acetofeneon ble ikke tatt med i eksperimentene i undersøkelsen. Hvilken hastighetskonstant ville du beregnet for *p*-metoksy-acetofenon basert på dataene du kan avlese fra ”Figur 6.21” og ved å bruke Hammett-likningen ?

C/S A4 (2000), ch..4.3, p.204ff.)

Oppgave 7 : **(6 + 4 = 10 poeng)**

a) Sett opp en generell hastighetslikningen for Baeyer-Villiger-reaksjonen {1} i oppgave 6. Åpne for muligheten at første trinn evt. kunne være en likevekt. Skriv hastighetslikningen for dannelse av produkt **E**.



b) Hvis mulig, tilpass (forenkle) likningen ved å ta hensyn til dine konklusjoner i oppgave 5.a. Forklar dine vurderinger og fremgangsmåten.

- -- = 0 = -- -

Universell gasskonstant .
R = 1,987 cal/K · mol = 8,315 J/K · mol

Hammet 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_3CONH	**0.14**	**0.0**	−0.6	0.47		
Acetoxy	CH_3CO_2	0.39	0.31	0.18			
Acetyl	CH_3CO	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
t-Butyl	$(CH_3)_3C$	**−0.09**	**−0.15**	−0.26			
Carbomethoxy	CH_3O_2C	0.35	**0.44**		0.74	0.20	0.16
Carboxy	HO_2C	**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_2H_5O	0.1	−0.14	−0.82			
Ethyl	C_2H_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_3SO_2	**0.64**	**0.73**		1.05	0.60	0.12
Methoxy	CH_3O	**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_6H_5	**0.05**	**0.05**	−0.18	0.08		
Trifluoromethyl	CF_3	**0.46**	**0.53**		0.74	0.42	0.08
Trimethylammonio	$(CH_3)_3N^+$	0.99	0.96				
Trimethylsilyl	$(CH_3)_3Si$	−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
$ArCO_2H \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, water	1.00
$ArCO_2H \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, EtOH	1.57
$ArCH_2CO_2H \rightleftharpoons ArCH_2CO_2^- + H^+$, water	0.56
$ArCH_2CH_2CO_2H \rightleftharpoons ArCH_2CH_2CO_2^- + H^+$, water	0.24
$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$, water	2.26
$ArNH_3^+ \rightleftharpoons ArNH_2 + H^+$, water	3.19
$ArCH_2NH_3^+ \rightleftharpoons ArCH_2NH_2 + H^+$, water	1.05
$ArCO_2Et + {}^-OH \rightarrow ArCO_2^- + EtOH$	2.61
$ArCH_2CO_2Et + {}^-OH \rightarrow ArCH_2CO_2^- + EtOH$	1.00
$ArCH_2Cl + H_2O \rightarrow ArCH_2OH + HCl$	−1.31
$ArC(Me)_2Cl + H_2O \rightarrow ArC(Me)_2OH + HCl$	−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.