



Side 1 (5)

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

## EKSAMEN I EMNET TKJ 4180 FYSIKALSK ORGANISK KJEMI

LØRDAG 01. DESEMBER 2007,  
TID: KL. 09:00 - 13:00

Tillatte hjelpemidler : D

Godkjent enkel lommekalkulator  
molekylmodeller.

Ingen trykte eller håndskrevne hjelpemidler er tillatt

Dette oppgavesett består av fem - 5 - sider :

1 forside (s. 1), 3 sider med 5 oppgaver (s. 2-4) og 1 tabell/data-ark (s. 5).

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

Alle oppgaver må besvares for 80 poeng.

Rudolf Schmid (sig.)

.....  
Eksamensansvarlig faglærer

Oppgavesettet er kontrollert :

Jan.M. Bakke (sig.)

.....  
Ekstern sensor

---

Sensurdato : Fredag, 21.12.2007

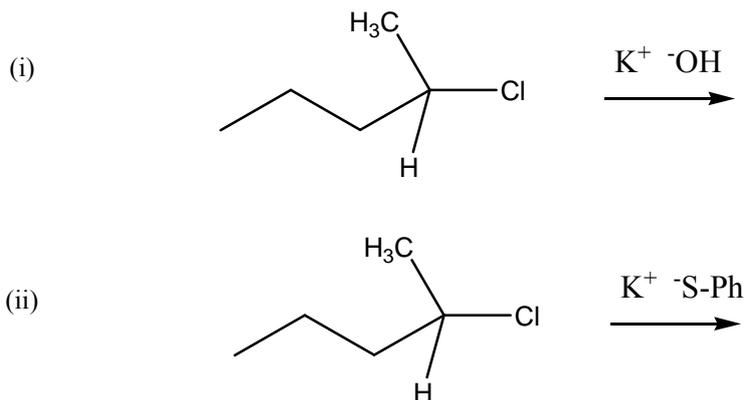
**Oppgave 1 :** ( 2 poeng pr. del-svar, maks. 7 beste svar av 9 : **maks. 14 poeng** )

Definer, kort (!) :

- a) semiempirisk og/vs. "ab initio" (grunnleggende forskjell) (C/S A5 (2007), ch. 1.2.2. & 1.2.3. , p.32ff.)
- b) "*gauche*" (C/S A5 (2007), ch.2.2.1., p.142ff.)
- c) Hardhet (jfr. HSAB; kvalitativ og/el. v.h.a. en formel) (C/S A5 (2007), ch. 3.7.2., p. 354 f.)
- d) Lewis syre (C/S A5 (2007), ch. 3.7.2., p. 356 ff.)
- e) 1.ordens kinetikk vs. pseudo-1.ordens kinetikk (C/S A5 (2007), ch.3.2.3., p.280 ff.)
- f) Løsningsmiddel-separert ionpar (C/S A5 (2007), ch.4.1.3., p.395ff.)
- g) Aprotisk og protisk (løsningsmidler) (C/S A5 (2007), ch.3.8.1., p.359)
- h) Markovnikov-regelen (C/S A5 (2007), ch.5.1., p.476 ff.)
- i) Bromoniumion (C/S A5 (2007), ch.5.3., p.489)

**Oppgave 2 :** ( 12 poeng )

Sammenlign de to nedenfor oppgitte reaksjonene m.h.t. forventet(e) produkt(er)/ produkt-type(r): Tegn reaksjonsskjemaer og diskuter mekanistiske aspekter.



Grunngi svaret.

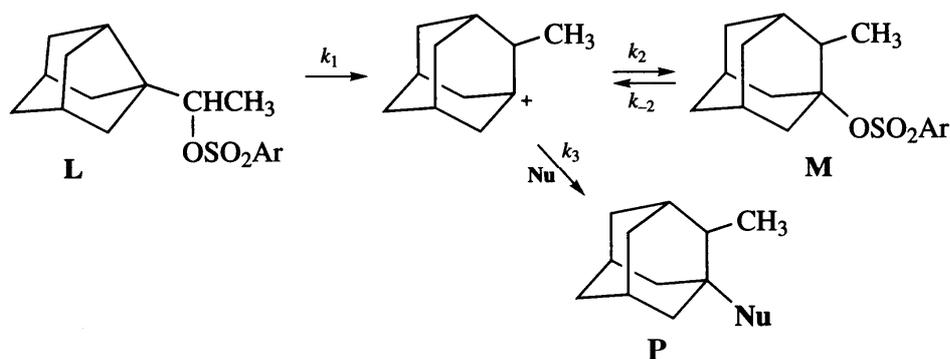
Forklar reaksjonsveiene og klassifiser dem.

Tegn inn de hypotetiske reaksjonsforløpene i et 2-dimensjonalt (potensial-)energidiagram, More O'Ferrall- (= Albery -More O'Ferrall-Jencks)-diagram (evt. flere, ved behov),.

(C/S A5 (2007), ch. 4 & 5)

**Oppgave 3:** (3 + 5 + (3+1) + 2 + 5 + 4 + 3 = 26 poeng)

En undersøkelse av reaksjonen av adamantan-slektningen **L** har gitt oss den nedenfor viste mekanismen for dannelsen av 2-metyladamantylproduktet **P**. At det eksisterer en likevektsreaksjon fra kation-mellomproduktet til et annet nøytralt adamantyl-mellomprodukt, **M**, ble oppdaget v.h.a. nøyaktig kinetisk analyse og fra isotop-”scrambling” i sulfonatgruppen i **M**, når merket **M** ble solvolysert i separate forsøk.



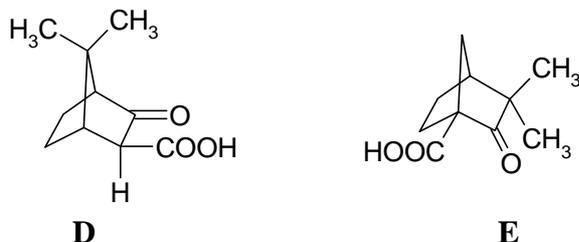
- Utleid hastighetsuttrykket, når du antar at **Nu** er en meget god nukleofil som gir en klart raskere videre-reaksjon til produkt, enn side-likevektsreaksjonen til **M**.
- Utleid hastighetslikningen for tilfellet der  $k_2$  og  $k_{-2}$  er såpass store at de lar likevekten bli en merkbar faktor til kinetikken i reaksjonsforløpet.
- Forklar hva ”Steady-State”-approksimasjonen er.
  - Har du brukt den i én eller begge av utledningene ovenfor, a) og/eller b) ?  
 Grunngi bruken / ikke-bruken av approksimasjonen (hvis du ikke har grunngitt den i a) eller b).
- Anta at du også kan gjennomføre denne reaksjonen med  $d_3$ -**L**, d.v.s. **L** med metylgruppen som er fullt isotopmerket med tre deuterium.  
 Skisser detaljene i mekanismen av denne reaksjonssekvensen for det deuterium-merkede utgangsstoffet  $d_3$ -**L**.
- Forutsi omtrent hvilke  $k_H/k_D$ -forhold du forventer å måle om henholdsvis  $k_1$  og  $k_3$  var hastighetskontrollerende.  
 Diskuter om merkingen kan ha en effekt på side-likevekten til **M** også, og forklar din vurdering kort.
- Hvordan oppstår en primær isotopeffekt ?
- Diskuter mulighetene for om enantiomert rent **L** gir rasemisk eller enantiomert rent/anriket produkt **P** ?

(F.eks. C/S A4 (2000), ch. 5, s.345, probl. 18 og litt.-ref.dertil)

**Oppgave 4 :** ( 7 + 3 = 10 poeng )

Dekarboksylering av karboksylsyrer (evt. syresalter) ved termolyse,  $R-CO_2H \rightarrow R-H + CO_2$ , 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 karboksylsyrer **D** og **E** (nedenfor) er blitt undersøkt:



- Utleid en dekarboksylerings-mekanismen for molekyl **D** (foruten å ta med innformasjonen gitt ovenfor bør den også kunne forklare observasjonen gitt i deloppgave b)).
- Mens molekyl **D** avspalter  $CO_2$  lett ved oppvarming til  $100^\circ C$  dekarboksylerer ikke molekyl **E** ved temperaturer opp til  $300^\circ C$ . Forklar hvorfor.

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

**Oppgave 5 :** ( 2 + 3 + 2 + 5 + (5 + 1) = 18 poeng )

Syrekonstanter for acetofenon-derivater (metylfenylketoner, i DMSO) har blitt bestemt, et utvalg av dem (blant de *p*-substituerte) er vist nedenfor:



X	-OMe	-CH <sub>3</sub>	-H	-Cl	-CF <sub>3</sub>	-CN
pK (DMSO)	27,50	25,19	24,70	23,78	22,69	22,04

- Hvilke(t) hydrogen(er) forventer du å bli fjernet ved deprotonering (tegn reaksjonsskjema)? Hvilke type  $\sigma$ -konstant forventer du deg best korrelasjon for? Grunngi antakelsen din.
- Bruk den/de  $\sigma$ -konstanter (verdiene finnes i appendiksen bakerst i oppgavesettet) som du forventer å bli best for å tegne en Hammett-korrelasjon (grafisk, bruk rutepapir, det er nøyaktig nok til eksamensformål). Bestem reaksjonskonstanten  $\rho$  grafisk.
- V.h.a. tilgjengelige og utledede data anslå en verdi for pK(DMSO) til *p*-bromacetofenon.
- Postuler produkt og reaksjonsmekanisme til den reaksjonen som skjer når du blander deprotonert acetofenon (med X = H) med benzaldehyd (fenylmetanal).
- Du skal fremstille etylenglykol-ketaler til acetofenoner (= ketal med 1,2-dihydroksietan).
  - Foreslå reaksjonsbetingelser og beskriv tilhørende forventet reaksjonsmekanisme.
  - Basert på denne mekanismen forutsi om *p*-metoksi- eller *p*-cyano-acetofenon reagerer raskere til ketalen. Forklar grunnlaget til ditt valg.

(F.eks. C/S A4 (2000), ch. 6, s.621f., probl. 6.8 og litt-ref. dertil; ch. 3.6 ; ch. 7.7.2 & ch. 7.2.)

Universell gasskonstant .

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

Hammett  $\sigma$ -parametre (Tab. 3.26) (fra C/S A 5.utg. (2007))

339

Table 3.26. Substituent Constants<sup>a</sup>

Substituent	Structure	$\sigma_m$	$\sigma_p$	$\sigma^+$	$\sigma^-$	$\sigma_I$	$\sigma_R$
Acetamido	CH <sub>3</sub> CONH	0.21	0.00	-0.60	0.46	0.28	-0.35
Acetoxy	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0.37	0.45	0.19		0.38	-0.23
Acetyl	CH <sub>3</sub> CO	0.38	0.50		0.84	0.30	0.20
Amino	NH <sub>2</sub>	-0.16	-0.66	-1.30	-0.15	0.17	-0.80
Bromo	Br	0.37	0.23	0.15	0.25	0.47	-0.25
<i>t</i> -Butyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	-0.10	-0.20	-0.26	-0.13	-0.01	-0.18
Carboxy	HO <sub>2</sub> C	0.37	0.45	0.42	0.77	0.30	0.11
Chloro	Cl	0.37	0.23	0.11	0.19	0.47	-0.25
Cyano	N≡C	0.56	0.66	0.66	1.00	0.57	0.08
Diazonium	N <sup>+</sup> ≡N	1.76	1.91		3.43		
Dimethylamino	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	-0.16	-0.83	-1.70	-0.12	0.13	-0.88
Ethoxy	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	0.10	-0.24	-0.81	-0.28	0.28	-0.57
Ethenyl	CH <sub>2</sub> =CH	-0.06	0.04	-0.16		0.11	-0.15
Ethyl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0.07	-0.15	-0.30	-0.19	-0.01	-0.14
Ethynyl	HC≡C	0.21	0.23	0.18	0.53	0.29	-0.04
Fluoro	F	0.34	0.06	-0.07	-0.03	0.54	-0.48
Hydrogen	H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Hydroxy	HO	0.12	-0.37	-0.92	-0.37	0.24	-0.62
Methanesulfonyl	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	0.60	0.72		1.13	0.59	0.11
Methoxy	CH <sub>3</sub> O	0.12	-0.27	-0.78	-0.26	0.30	-0.58
Methoxycarbonyl	CH <sub>3</sub> OCO	0.37	0.45	0.49	0.74	0.32	0.11
Methyl	CH <sub>3</sub>	-0.07	-0.17	-0.31	-0.17	-0.01	-0.16
Methylthio	CH <sub>3</sub> S	0.15	0.00	-0.60	0.06	0.30	
Nitro	NO <sub>2</sub>	0.71	0.78	0.79	1.27	0.67	0.10
Phenyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.06	0.01	-0.18	0.02	0.12	-0.11
Trifluoromethyl	CF <sub>3</sub>	0.43	0.54	0.61	0.65	0.40	0.11
Trimethylammonio	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	0.88	0.82	0.41	0.77	1.07	-0.11
Trimethylsilyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	-0.04	-0.07	0.02		-0.11	0.12

a. Values of  $\sigma_m$ ,  $\sigma_p$ ,  $\sigma^+$ , and  $\sigma^-$  are from C. Hansch, A. Leo, and R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **91**, 165 (1991); Values of  $\sigma_I$  and  $\sigma_R$  are from M. Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 119 (1981).

Hammett  $\rho$ -parametre (Tab. 4.6) (fra C/S A 4.utg. (2000))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.