



Side 1 (6)

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

EKSAMEN I EMNET TKJ 4180 FYSIKALSK ORGANISK KJEMI

**FREDAG 18. DESEMBER 2009,
TID: KL. 09:00 - 13:00**

Tillatte hjelpeemidler : D

Godkjent enkel lommekalkulator
molekylmodeller.
Ingen trykte eller håndskrevne hjelpeemidler 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, maksimalt poengtall er 106.

For å få full uttelling må 100 poeng. oppnås (av 106 mulige).

Rudolf Schmid (sig.)

.....
Eksamensansvarlig faglærer

Oppgavesettet er kontrollert :

Jan.M. Bakke (sig.)

.....
Sensor

Sensurdato : Fredag, 17.01.2010

Oppgave 1 : (2 poeng pr. del-svar, maks. 5 beste svar av 7 : maks. 10 poeng)

Definer, kort (!) :

- a) kinetisk kontroll C/S A5 (2007), ch.3.3.1., p.285
(C/S A4 (2000), ch.4.4.1., p.215ff)
- b) "ab initio" (MO-regninger) C/S A5 (2007), ch.1.2.3. p.32ff
(C/S A4 (2000), ch.1.3, p.25f.)
- c) Spesifikk basekatalyse C/S A5 (2007), ch.3.7.1.1. p.346f
(C/S A4 (2000), ch.4.8., p229f)
- d) Tett ionpar ("intimate ion pair" el. "contact ion pair") C/S A5 (2007), ch.4.1.3., p.395ff.
- e) "Anti-Markovnikoff" C/S A5 (2007), ch.5.1., p.476 ff.
- f) "re-siden" C/S A7 (2007), ch.2.1.7., p.133f
(C/S A4 (2000), ch.2.4, p.106f)
- g) Newman-projeksjon C/S A7 (2007), ch.2.1.4., p.129f

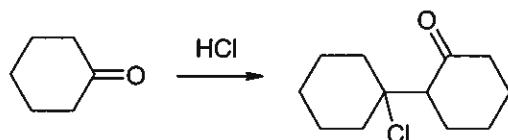
Oppgave 2 : (10 + 2 = 12 poeng)

- a) Forklar Felkin-Anh-modellen og hva den brukes til.
- b) Hva er dens forhold til Crams regel ?

C/S A5 (2007), ch.2.4.1.3., p. 179f, & Topic 2.4., p.234).3. p.32ff

Oppgave 3 : (10 + 5 + 2 = 17 poeng)

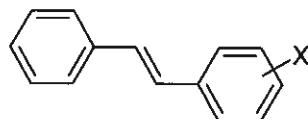
Følgende reaksjon er nevnt i læreboken :



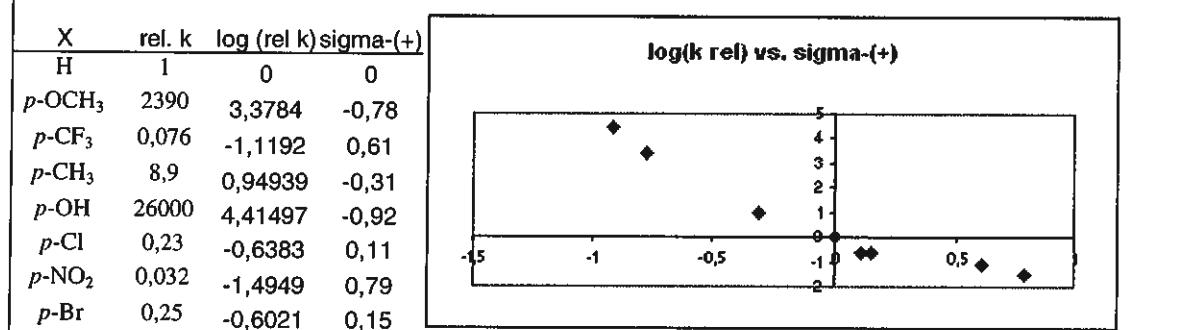
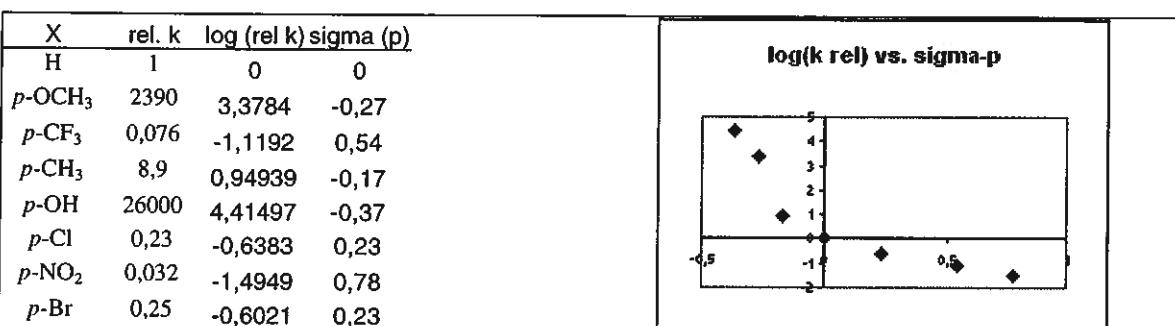
- a) Skisser en (flertrinns-mekanisme) som kan forklare produktdannelsen.
- b) Dersom du gjennomfører reaksjonen med 2-metyl-sykloheksanon som utgangsstoff, hvilke(t) produkt forventer du da ? Forklar din prognose, basert på antatt mekanisme.
- c) Det brukes enantiomert rent 2-metylsykloheksanon som utgangsstoff for reaksjonen nevnt i b), men eksperimentet må avbrytes ved ca. 35 % omsetning, og utgangsstoff forsøkes å gjenvinnes.
Forventer du at uomsatt utgangsstoff er enantiomert rent, noe enantiomert anriket eller rasemisk ? Grunngi ditt valg.

Oppgave 4 : (6+ (10 + 2) + 3 = 21 poeng)

For *trans*-stilbener har hastighetskonstanter blitt bestemt med varierende substituenter på den ene fenytringen.



- Forklar kort hva en "Lineær fri energi-relasjon" er.
- Reaksjonshastighetskonstanter som er tatt med her er for utvalgte *p*-monosubstituerte stilbener (i metanol, ved 25°C; Ruasse, M.-F. & Dubois J.-E., Journ.Org. Chem. (1972), 37, s.1770) :

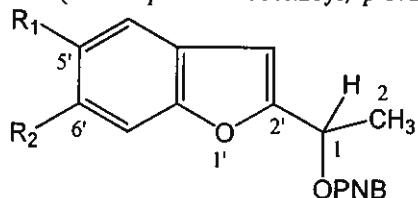


Her er de utvalgte data gjengitt, inklusiv tilhørende Hammett-kurver for to ulike substituentkonstant-sett, Hammett- σ_p og σ^+ . Det ser ut som om ulike segmenter av kurven oppfører seg forkjellig. (Det kan være av interesse å vite at originalartikkelen viser en "sammensatt" LFER-kurve kurve: med σ_p -skala for positive σ -verdier og σ^+ for negative σ -verdier.)

- Diskuter denne samlede informasjonen basert på mulig(e) reaksjonsmekanisme(r).
- Estimer reaksjonskonstantene ρ som det er mulig å bestemme.
- Gi et kvantitativt anslag (v.h.a. dataene i ovenstående tabeller) for hvor stor en substituentkonstant σ for *p*-dimethylamino-gruppen kunne være, når bromerings-hastigheten for *p*-dimethylamino-stilben er $6,85 \cdot 10^6$ ganger raskere enn for usubstituert *trans*-stilben.

Oppgave 5 : (9 + 2 + 6 = 17 poeng)

PNB-Ester av etanol som var substituert på C-1 av 2-benzofuryl-grupper ble solvolysert i 80 % etanol (i vann). Effekten på reaksjonshastigheten av substituenter i 5'- og 6-stilling på benzofuryl-gruppen ble undersøkt. (PNB = *para*-nitrobenzoyl, $p\text{-NO}_2\text{-Ph-C(O)-}$)



Kinetiske data ble skaffet v.h.a. titrering av frisatt *para*-nitrobenzosyre. På den tiden (publikasjonen er fra 1974) kunne reaksjonen på instrumentelt godt utstyrte laboratorier etter hvert også blitt fulgt $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisk. Men da måtte reaksjonen utføres i helt-deutererte løsningsmidler (d_6 -etanol/ D_2O her) fordi det ikke fantes metoder tilgjengelig for protosignal-undertrykking av løsningsmiddel-protoner den gangen.

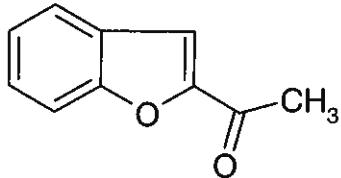
- Diskuter mulig(e) mekanisme(r) for solvolysen.
- Dersom en $^1\text{H-NMR}$ -studie gjennomføres i d_6 -etanol/ D_2O under ellers like reaksjonsbetingelser, hvilke(t) signal(er)/proton(er) hadde du valgt å observere intensitet som funksjon av reaksjonstid for ? Grunngi valget kort.
- Forventer du å få identiske kinetiske resultater med de forsøk der det ikke ble brukt deutererte løsningsmidler for den/de mekanisme(r) du diskuterer i b), eller forventer du endrede hastighetskonstanter ? Grunngi dine forventninger.

Oppgave 6 : (7 + 8 = 15 poeng)

- Du ønsker enatiomert anrikede fraksjoner av esteren i oppgaven ovenfor, evt. av den beslektede alkoholen. Du har tilgjengelig noen få gram ren rasemisk PNB-ester (med $R_1 = R_2 = \text{H}$), og målet er å få minst noen 100 mg (delvis) anriket enantiomer.
Foreslå aktuelle metode(r) for rasematspalting.
Forklar metoden(e) kort, og dens/deres muligheter m.h.t. oppnåbar renhet og produktivitet (f.eks. omsettbar mengde/ brukttid).

(C/S A5 (2007), ch.2.1.8,p136ff & Top.2.1.2. & Top.2.2.1. p.211ff

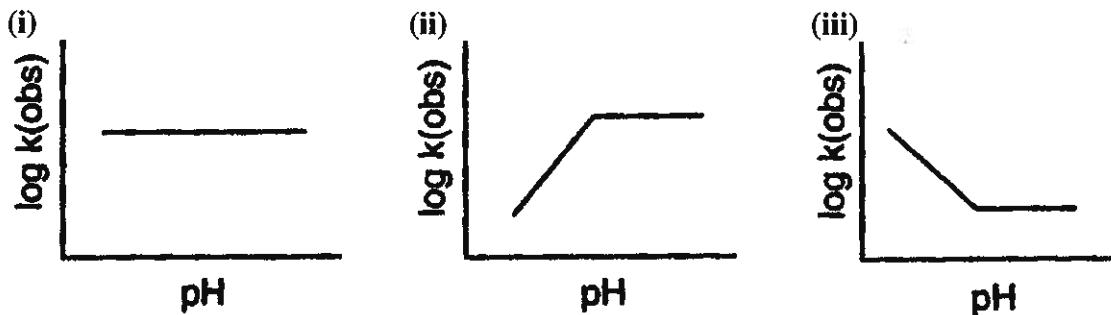
- En alternativ tilgang til enantiomert anriket ester er via enantioselektiv syntese ut fra ketonet.



Foreslå en enantioselektiv syntesevei og diskuter det enantioselektive trinnet.

Oppgave 7 : (4 + 3 + 7 = 14 poeng)

- a) Hva viser et pH-reaksjonshastighetsdiagram (eng.: *pH rate profile*) .
Hvilke informasjoner om mekanismer kan det hentes ut av slike diagram/profiler:
- b) Hvilke type mekanistiske forhold viser de tre nedenforstående diagrammene :



- c) Skisser en pH-hastighetsprofil for karboksytsyreester-hydrolyse, og forklar profilen med mekanismens pH-avhengige endringer.
Illustrer med hastighetsuttrykket (*rate expression*) for karboksytsyreester-hydrolysen, der pH-avhengigheten vises.

Universell gasskonstant

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

Hammett σ -parametre (Tab. 3.26) (fra C/S A 5.utg. (2007), s. 339)

Table 3.26. Substituent Constants^a

339

Substituent	Structure	σ_m	σ_p	σ^+	σ^-	σ_I	σ_R	SECTION 3.6
Acetamido	CH ₃ CONH	0.21	0.00	-0.60	0.46	0.28	-0.35	<i>Linear Free-Energy Relationships for Substituent Effects</i>
Acetoxy	CH ₃ CO ₂	0.37	0.45	0.19		0.38	-0.23	
Acetyl	CH ₃ CO	0.38	0.50		0.84	0.30	0.20	
Amino	NH ₂	-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	
t-Butyl	(CH ₃) ₃ C	-0.10	-0.20	-0.26	-0.13	-0.01	-0.18	
Carboxy	HO ₂ 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 ⁺ =N	1.76	1.91		3.43			
Dimethylamino	(CH ₃) ₂ N	-0.16	-0.83	-1.70	-0.12	0.13	-0.88	
Ethoxy	C ₂ H ₅ O	0.10	-0.24	-0.81	-0.28	0.28	-0.57	
Ethenyl	CH ₂ =CH	-0.06	0.04	-0.16		0.11	-0.15	
Ethyl	C ₂ H ₅	-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 ₃ SO ₂	0.60	0.72		1.13	0.59	0.11	
Methoxy	CH ₃ O	0.12	-0.27	-0.78	-0.26	0.30	-0.58	
Methoxycarbonyl	CH ₃ OCO	0.37	0.45	0.49	0.74	0.32	0.11	
Methyl	CH ₃	-0.07	-0.17	-0.31	-0.17	-0.01	-0.16	
Methylthio	CH ₃ S	0.15	0.00	-0.60	0.06	0.30		
Nitro	NO ₂	0.71	0.78	0.79	1.27	0.67	0.10	
Phenyl	C ₆ H ₅	0.06	0.01	-0.18	0.02	0.12	-0.11	
Trifluoromethyl	CF ₃	0.43	0.54	0.61	0.65	0.40	0.11	
Trimethylammonio	(CH ₃) ₃ N ⁺	0.88	0.82	0.41	0.77	1.07	-0.11	
Trimethylsilyl	(CH ₃) ₃ Si	-0.04	-0.07	0.02		-0.11	0.12	

a. Values of σ_m , σ_p , σ^+ , and σ^- are from C. Hansch, A. Leo, and R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **91**, 165 (1991); Values of σ_I and σ_R are from M. Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 119 (1981).

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

Table 4.6. Reaction Constants^a

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

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