

Institutt for kjemi

NTNU

Kontaktperson:

Professor Per Carlsen

Tlf: 73 59 39 68

**Eksamens i fag TKJ4180
Fysikalsk Organisk kjemi**

**6. Desember 2010
kl. 0900 - 13.00**

Bokmål

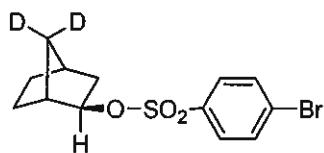
Tillatte
hjelpe medier:

Godkjent lommekalkulator er tillatt.
Andre elektroniske hjelpe midler (MP3, iPod,
Mobiltelefon og lignende) må ikke medbringes til
eksamen. Molekylmodeller og SI er tillatt. Ingen andre
trykte eller håndskrevne hjelpe midler er tillatte.

Sensurfrist: xx. Januar 2011

Oppgave 1

Det viste optisk aktive brosylatet undergår solvolysen i eddiksyre, under dannelse av et stort sett full racemisert produkt.



- Hvilke(t) produkt(er) dannes?
- Gi en mekanistisk forklaring på hvorfor det dannes et ikke-optisk aktiv produkt.

Oppgave 2

Ketonen *R*-3-fenyl-butanon reageres med *iso*-propyl litium etterfulgt av vandig opparbeidning, hvilket resulterer i dannelse av en alkohol med ca. 80 % stereoselektivitet.

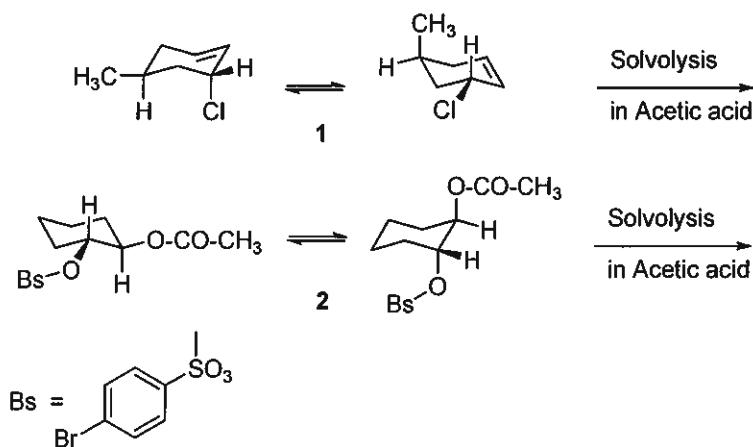
- Hva er stereokjemien til det resulterende hovedprodukt? For å analysere det forventede reaksjonsforløpet, benytt Crams regel så vell som Felkin-Anh modellen.
- Sammenlign strukturene til produktene som disse modellene forutsier. Navngi hovedprodukt(ene).
- Fra et konformasjonssynspunkt, diskuter hvilken av de to modellene som er mest realistisk?
- I reaksjonen med alkyl-litium reagenset benyttes også konseptet "Bürgi-Dunitz trajectory". Hva betyr dette? Forklar.
- Bruk MO-betrakninger til å forklare prinsippet i "Bürgi-Dunitz trajectory".

Oppgaver 3

Rasjonaliser følgende observasjoner;

Ved solvolysen av forbindelse **1** i eddiksyre skjer racemisering raskere enn solvolysen, hvorimot brosylate **2** racemiserer med same hastighet som det solvolyser.

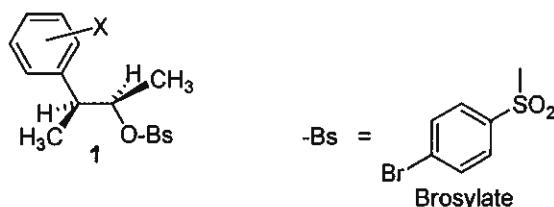
Vis alle produkter som blir dannet, samt angi deres stereokjemi.



Oppgave 4

Hastighetskonstanter ved acetolyse, dvs solvolys i eddiksyre, av otte ($2R,3S$)-3-arylbutan-2-yl brosylater, 1, er vist i tabellen nedenfor.

De korresponderende ($2S,3S$)-3-arylbutan-2-yl brosylater, 2, er også til rådighet.

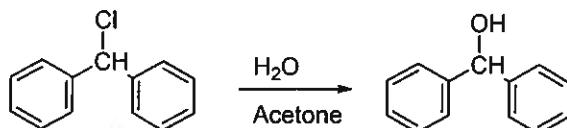


X	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -CF ₃	<i>p</i> -NO ₂
Hastighet: 10^5 (sec ⁻¹)	1060	81	28	18	4.5	2.0	1.3	0.5

- Fremstil et Hammett plot ut fra disse data, og bestem reaksjonskonstanten(ρ).
- Diskuter Hammett plot diagrammet for å belyse mulige reaksjonsmekanismer og produkter. Er det mulighet for konkurrerende reaksjonsmekanismer? Hvis slik er tilfellet – hvilke produkter kan forventes.
- Det er her to mulige ruter for substitusjonsreaksjon. Hvilke er disse reaksjonsveier? Kan man ved hjelp av utgangsstoffene 1 og 2 og analyse av produktene de danner skjelne mellom de mulige reaksjonsveier? Forklar.

Problem 5

Hydrolyse av benzhydrylklorid i vann-aceton gir den korresponderende alkoholen.



- Vis en detaljert mekanisme for denne reaksjon. Angi hvilket reaksjonstrinn som mest sannsynlig vil være hastighetsbestemmende?
- Skisser reaksjonskoordinatdiagrammet for reaksjonen.
- Utled det reaksjonskinetiske uttrykk for reaksjonen.
- Vil det reaksjonskinetiske uttrykket forutsi om tilsetting av Cl⁻ til reaksjonsblandinga øker eller reduserer reaksjonshastigheten? Forklar.