NTNU
Det skapende universitet

Institutt for Kjemi

Eksamen i TKJ4180 FYSIKALSK ORGANISK KJEMI

Faglig kontakt under eksamen: 1. Amanuensis Odd R. Gautun

Tlf.: 73 59 41 01

Eksamensdato: Lørdag 14. desember 2013

Eksamenstid (fra-til): kl 09:00 – 13:00

Hjelpemiddelkode/Tillatte hjelpemidler: **D**

Godkjent enkel lommekalkulator er tillatt. Bruk av andre elektroniske hjelpemidler (MP3, iPOD, Mobiltelefon og lignende) er ikke tillatt. Molekylbyggesett er tillatt. Ingen trykte eller håndskrevne hjelpemidler er tillatt.

Annen informasjon:

Målform/språk: Bokmål

Antall sider:

Antall sider vedlegg:

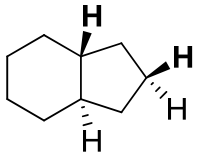
Kontrollert av:

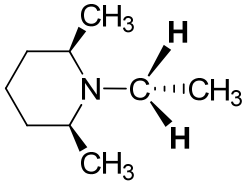
Dato Sign

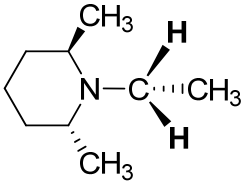
Merk! Studenter finner sensur i Studentweb. Har du spørsmål om din sensur må du kontakte instituttet ditt. Eksamenskontoret vil ikke kunne svare på slike spørsmål.

Oppgave I

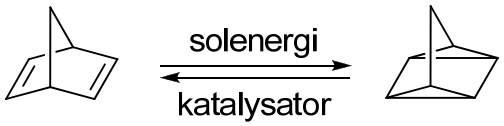
a) Identifiser sammenhengen (homotope, konstitusjonell heterotope, enantioptope eller diastereotope ligander) mellom parene av uthevede H-atomer på forbindelsene vist under.

i) 

ii) 

iii) 

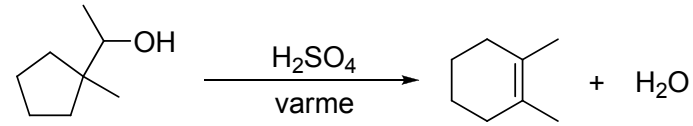
b) Et foreslått system for omdannelse og lagring av solenergi er basert på en foto-kjemisk omdannelse av norbornadien (**1**) til quadricyclan (**2**) i solrike perioder, med katalytisk omdannelse av **2** til **1** og frigjøring av energi ved et senere tidspunkt.



1 **2**

Hydrogeneringsvarmen fra **1** og **2** (begge i væskefase) til norbornan (**3**) er henholdsvis -68,0 og -92,0 kcal/mol. Hva er den lagrede energien (i kcal/mol) for fotokjemisk omdannelse av **1** til **2**?

c) Foreslå en mekanisme for reaksjonen vist under:



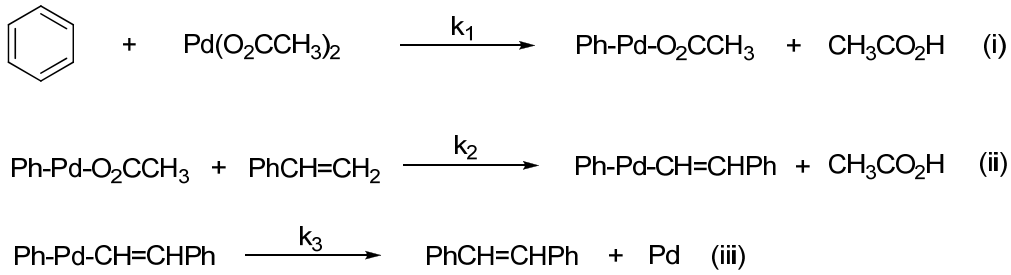
rasemisk

d) Gi en rasjonell forklaring på de relative hastighetene gitt for solvolyse av forbindelsene **4**, **5**, **6** og **7** i vandig eddiksyre.

	$(CH_3)_3CBr$			
	4	**5**	**6**	**7**
rel. solvolysehastighet:	1	10^{-2}	10^{-7}	10^{-12}

Oppgave II

a) En mekanisme for alken-arylering med Pd(II) er beskrevet:



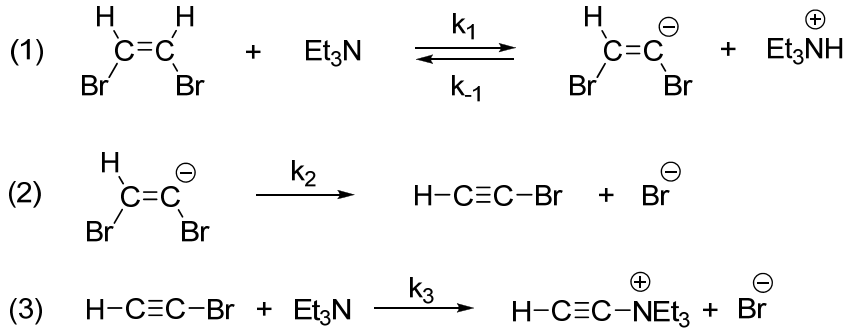
Følgende isotopeffekt ble observert:

med bensen-d_6 : $k_H/k_D = 5$

med styren-β,β-d_2: ingen isotopeffekt

Hvilket reaksjonstrinn er det hastighetsbestemmende trinnet? Begrunn svaret.

b) Skriv et hastighetsutrykk som beskriver hastigheten for produktdannelse i reaksjonen under. Det første trinnet er en rask likevekt og det andre trinnet er det hastighets-bestemmende trinnet.



c) Rasjonaliser det faktum at $\Delta S^{\ddagger}$ for dimerisering av sylopentadien til disyklopentadien i gassfase er -26 eu, samtidig som pyrolyse av disyklopentadien til syklopentadien er $\Delta S^{\ddagger} = 0$ eu.

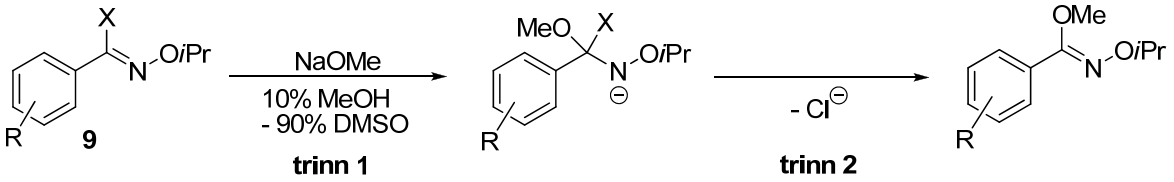
d) (*Z*)-2,2,3,4,5,5-Heksametyl-3-heksen undergår *cis* til *trans* isomerisering med hastighetskonstanter som varierer med temperaturen som vist i tabellen under. Bestem E_a verdien (aktiveringsenergien) for denne isomeriseringsreaksjonen. (gasskonstanten R = 8,3143 J K^{-1} mol^{-1})

T **(K)**	**hastighet (10^5 *k*, sek^{-1})**
468,4	4,3 ± 0,16
478,4	10,7 ± 0,24
482,8	13,7 ± 0,49
488,0	27,5 ± 0,63
498,3	65,4 ± 1,6

Oppgave III

a) ρ verdien for bensosyre dissosiasjon ved 25 °C i DMSO (dimetylsulfoksid) er 2,60. Hvorfor er denne verdien forskjellig fra den samme likevekten i vann?

b) I reaksjonsskjemaet under hvor X = Cl vil forbindelsene **9** (kjent som *O*-isopropylbenzohydroximoyl klorider) undergå en metoksy substitusjon når de behandles med metoksid-ioner ved 48 °C.

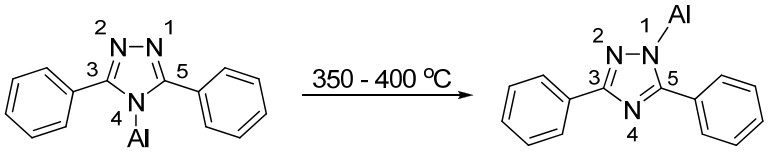


i) En ρ verdi på 2,20 ble funnet ved å bruke vanlige σ verdier for reaksjonen. Gi en forklaring på hvilket trinn som er det hastighets-bestemmende trinnet. I forklaringen skal man gi en vurdering av begge trinnene i mekanismen.

ii) Reaksjonen vil også skje når **9** blir utsatt for MeOH, men mekanismen vil være en annen. Mekanismen starter med et hastighetsbestemmende tap av kloridet og ρ verdien som er basert på σ^+ verdier ble funnet å være -2,40. Vis en mekanisme for denne reaksjonen og identifiser viktige resonans-strukturer – inkluderte dem som er i overenstemmelse med bruk av σ^+ verdiene.

Oppgave IV

Nedenfor er det vist noen eksperimenter som ble utført for å belyse mekanismen til en termisk omleiring av 4-alkyl-1,2,4-triazoler til respektive 1-alkyl-1,2,4-triazoler.

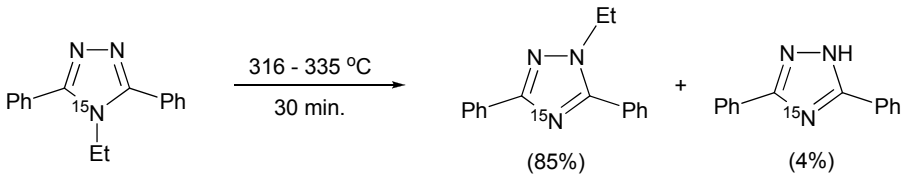


Al = alkyl

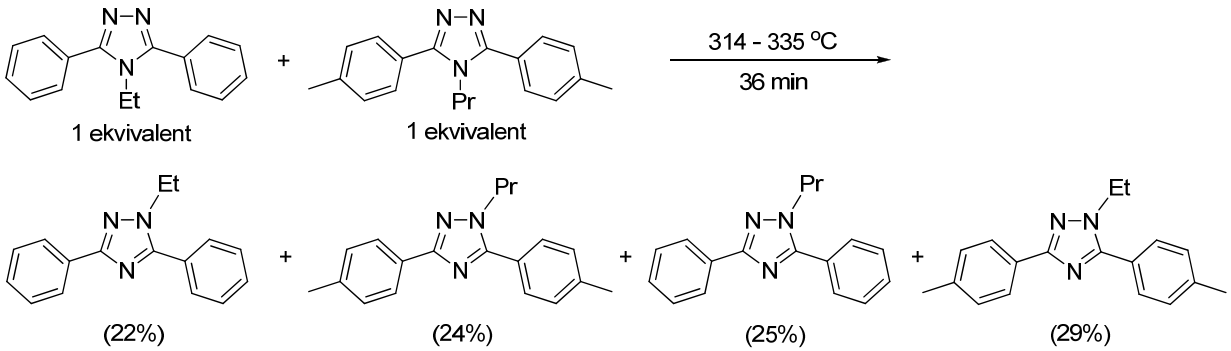
a) Gjør kort rede for hvilken informasjon man får fra de enkelte forsøkene (*i* -*v*).

b) Skisser en mekanisme som er i overenstemmelse med de observerte resultatene.

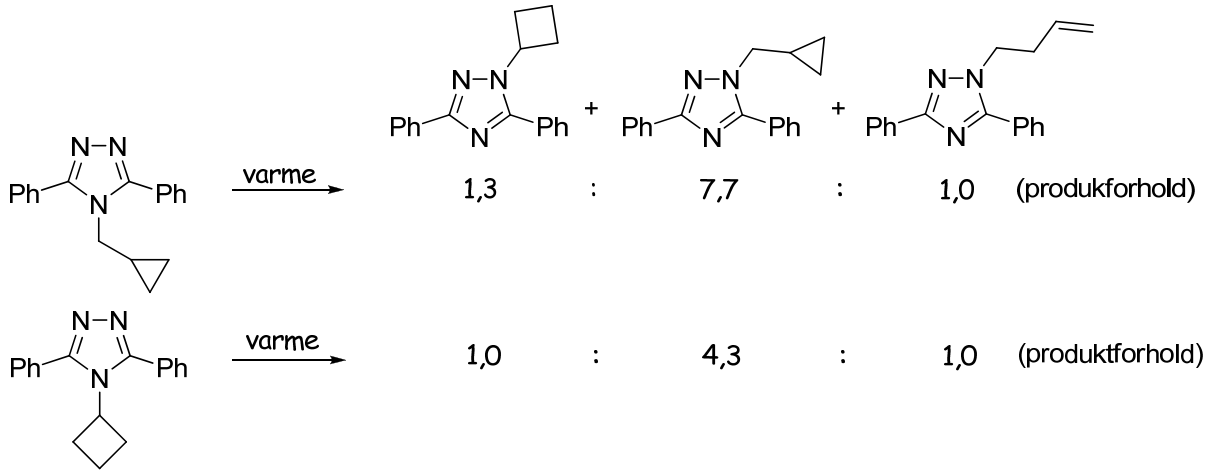
Eksperiment i



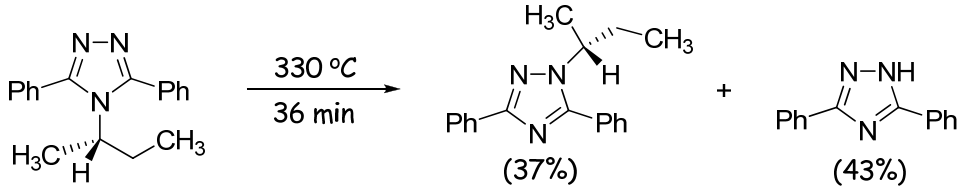
Eksperiment ii



Eksperiment iii



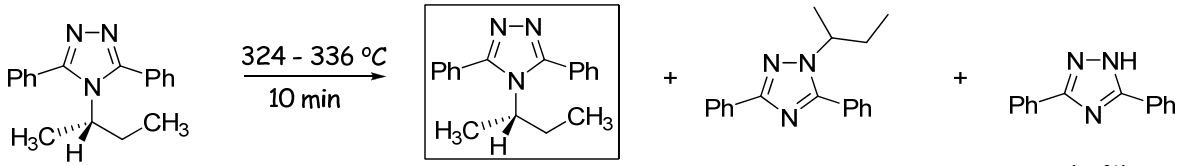
Eksperiment iv



(*S*)-(+)-**1f**
100% ee

(*R*)-(-)-**2f**
70 ± 5% ee (inversjon)

Stabilitetstester:

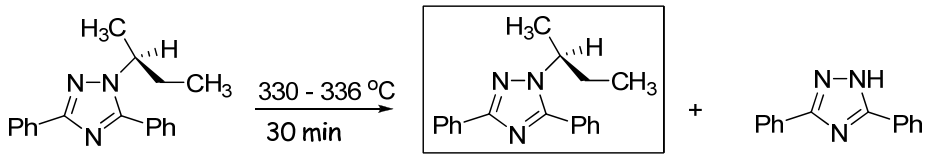


(*S*)-(+)-**1f**
100% ee

(63%)
(*S*)-(+)-**1f**
100% ee

(9%)
2f

(15%)

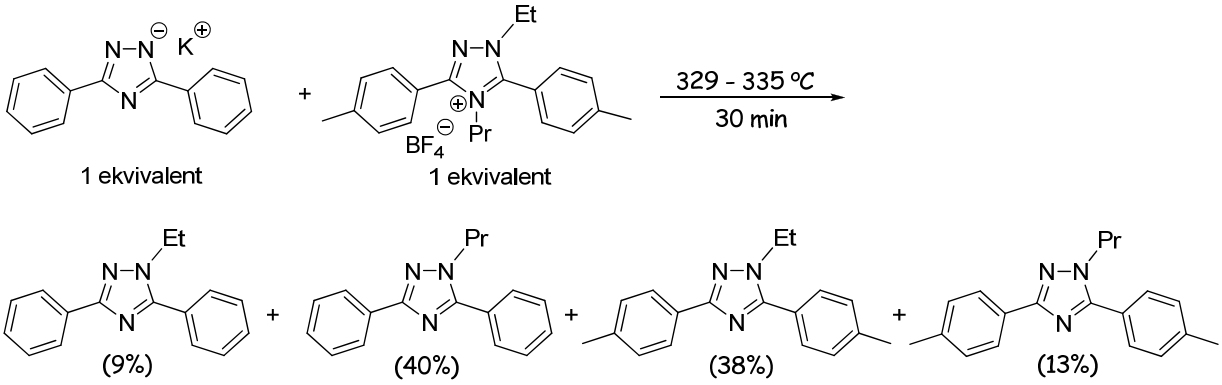


(*S*)-(+)-**2f**
100% ee

(25%)
(*S*)-(+)-**2f**
100% ee

(3%)

Eksperiment v



Lykke til!

ORG