

NTNU

**Institutt for kjemi**

Kontaktperson:

L. amannensis Odd Reidar Gautun

Tlf.: 73 59 41 01

Side 1 av 6 sider

**Eksamen i fag DIK3035**  
**Metallorganiske forbindelser i organisk syntese**

**Torsdag 20. desember 2001**  
**kl. 0900 – 1500**

Hjelpemidler: D – Ingen trykte eller håndskrevne hjelpemidler er tillatt.  
Bestemt, enkel kalkulator og molekylmodeller er tillatt.

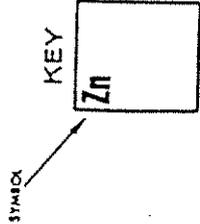
Sensuren faller 15. januar 2002

# TABLE OF PERIODIC PROPERTIES OF THE ELEMENTS

| PERIOD | GROUP IA | PERIODIC TABLE |      |     |    |     |      |      |    |     |     | INERT GASES |    |   |    |     |      |    |   |    |     |      |     |    |     |      |       |
|--------|----------|----------------|------|-----|----|-----|------|------|----|-----|-----|-------------|----|---|----|-----|------|----|---|----|-----|------|-----|----|-----|------|-------|
|        |          | IIA            | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIII | IB | IIB | III |             | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV | XV | XVI | XVII | XVIII |
| 1      | H        | Li             | Be   |     |    |     |      |      |    |     |     |             |    |   |    |     |      |    |   |    |     |      |     |    |     |      | He    |
| 2      |          | Na             | Mg   |     |    |     |      |      |    |     |     |             |    |   |    |     |      |    |   |    |     |      |     |    |     |      | Ne    |
| 3      |          | K              | Ca   | Sc  | Ti | V   | Cr   | Mn   | Fe | Co  | Ni  | Cu          | Zn |   |    |     |      |    |   |    |     |      |     |    |     |      | Ar    |
| 4      |          | Rb             | Sr   | Y   | Zr | Nb  | Mo   | Tc   | Ru | Rh  | Pd  | Ag          | Cd |   |    |     |      |    |   |    |     |      |     |    |     |      | Kr    |
| 5      |          | Cs             | Ba   | La  | Hf | Ta  | W    | Re   | Os | Ir  | Pt  | Au          | Hg |   |    |     |      |    |   |    |     |      |     |    |     |      | Xe    |
| 6      |          | Fr             | Ra   | Ac  |    |     |      |      |    |     |     |             |    |   |    |     |      |    |   |    |     |      |     |    |     |      | Rn    |
| 7      |          |                |      |     |    |     |      |      |    |     |     |             |    |   |    |     |      |    |   |    |     |      |     |    |     |      |       |

|       |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| * Ce  | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Im | Yb | Lu |
| ** Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw |



**Oppgave I**

- (a) Angi for hver av de følgende forbindelsene: (i) Antall valenselektroner som omgir metallet.  
(ii) Oksidasjonstilstand til metallet.

- |  |  |
|--|--|
| (1) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ | (2) $\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{PEt}_3)_2$                       |
| (3) $\text{Me}_3\text{TaCl}_2$               | (4) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$                 |
| (5) $\text{ClMn}(\text{CO})_5$               | (6) $\text{Me}_6\text{W}$  |
| (7) $(\text{OC})_5\text{Re-Re}(\text{CO})_5$ | (8) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}$ |

- (b) Forklar hvordan binding av en terminal CO til et metallsenter og binding av et alken til et metallsenter ligner på hverandre.

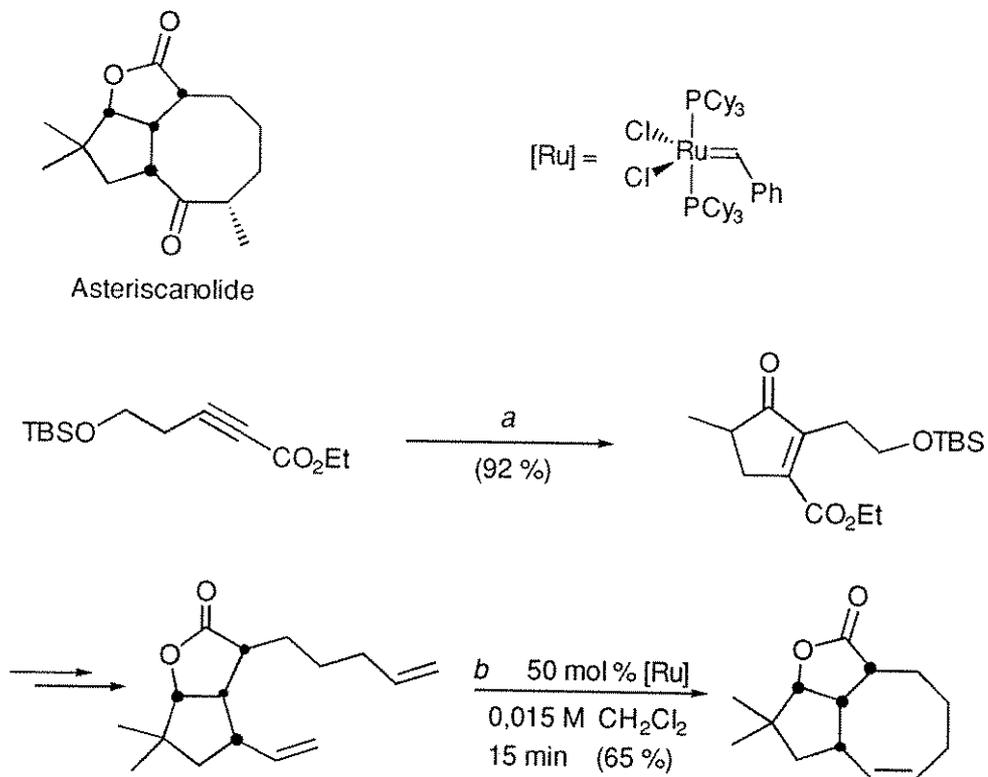
**Oppgave II**

- (a) Hvor ville et hydrid anion angripe hver av følgende forbindelser:
- $[(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{MoMe}]^+$
  - $[(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})(\text{CO})_3\text{Fe}]^+$
  - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-butadiene})([\eta^3\text{-allyl}]\text{MoMe})]^+$
- (b) Foreslå en plausibel mekanisme for reaksjonen vist under som er katalysert av et Rh(I) kompleks, f.eks  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . Navngi elementærreaksjonene og oksidasjonstilstand til kompleksene som inngår i mekanismen.



## Oppgave III

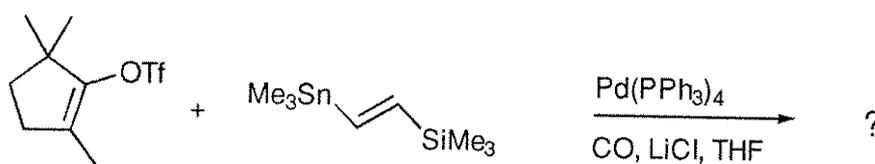
I en totalsyntese av seskviterpenet  $\pm$ -Asteriscanolide inngår syntese trinnene *a* og *b* som vist i skjemaet under. Vis reagenser og mekanisme for trinnet *a*. Hva heter denne reaksjonen? Vis også mekanisme for trinn *b*. Hva er drivkraften for dette trinnet?



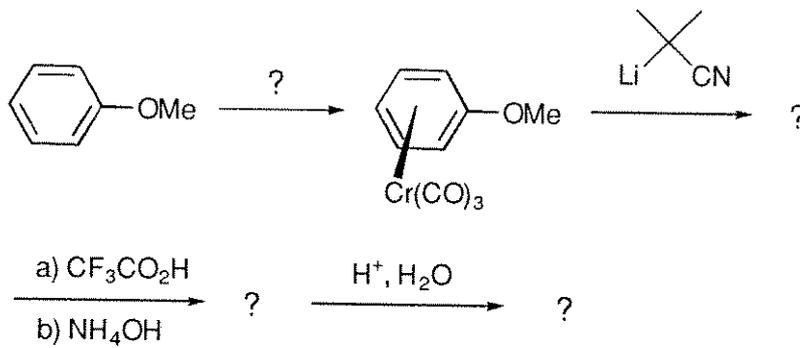
(*JOC* 2001, 66, 7443)

## Oppgave IV

- (a) Vis produkt og mekanisme for reaksjonen under. Hvilket trinn i mekanismen er det hastighetsbestemmende? Kommenter om reaksjonen går katalytisk eller støkiometrisk.



(b) Vis reagensene og produktene som mangler i reaksjonsskjemaet vist under

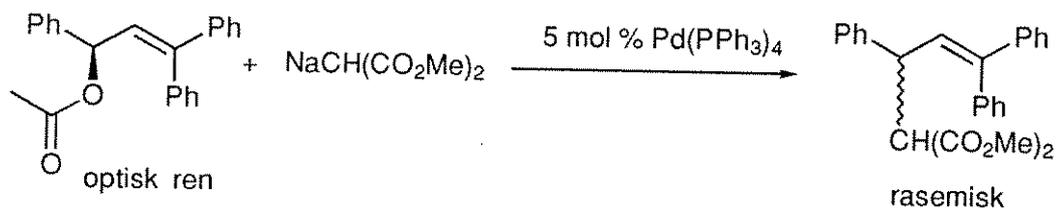


(JOC 1979, 44, 3275)

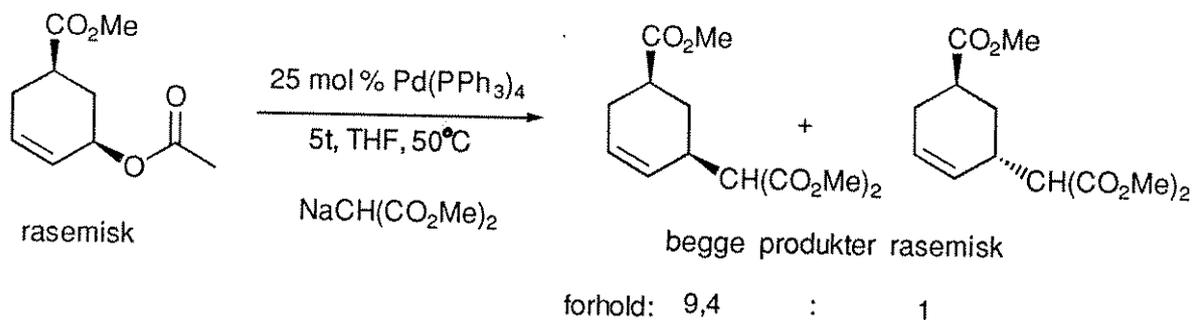
### Oppgave V

(a) Forklar følgende observasjoner ved hjelp av mekanismer

i)



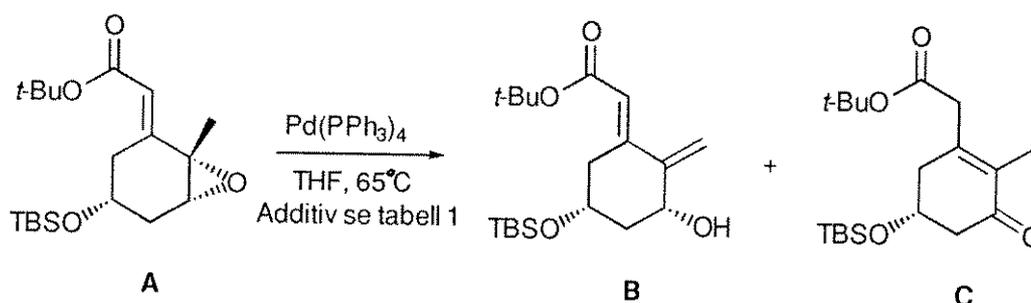
ii)



(JACS 1992, 114, 6858; Tetrahedron: Asymm 1994, 5, 1525; Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 323)

- (b) Radinov og medarbeidere ønsket å anvende forbindelse **B** i syntese av vitamin D analoger. Forbindelsen ble forsøkt fremstilt fra **A** ved hjelp av Pd-kjemi. I reaksjonen vist under ble det observert to isomere produkter, **B** samt uønsket forbindelse **C**. Uten additiver tilstede i reaksjonsblandingen ble sistnevnte isolert som hovedprodukt. En forsøks rekke med diverse alkohol additiver viste en sammenheng mellom produktselektivitet (**B** : **C**) og pKa verdiene til de respektive alkoholene (Tabell 1).

Vis en mekanisme for dannelsen av **B** og **C** som er i overensstemmelse med de observerte dataene.



Tabell 1. pKa av additiv vs produkt selektivitet

| alkohol additiv  | mol % | pKa<br>(rel. vann) | Produktforhold<br><b>B</b> : <b>C</b> |
|--|-------|--------------------|---------------------------------------|
| ingen  |       |                    | 25 : 75                               |
| <i>tert</i> -BuOH  | 100   | 19                 | 25 : 75                               |
| MeC(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH  | 10    | 9,51               | 26 : 74                               |
| (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH   | 10    | 9.13               | 32 : 68                               |
| PhC(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH  | 10    | 8,52               | 91 : 9                                |
| 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> [C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH] <sub>2</sub> | 10    | 8,48               | 92 : 8                                |
| (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH  | 10    | 5,18               | 95 : 5                                |

(*JOC* 2001, 66, 6141)

*Lykke til!*

**ORG**