NTNU
Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet

Fakultet for naturvitenskap og teknologi
Institutt for kjemi

Kontaktperson : Rudolf Schmid
Institutt for kjemi, Realfagbygg
Tlf.: 735 96203 (evt.91375546)

Stud nr. :_____

EKSAMEN I EMNENE TKJ 4180 OG SIK 3064
FYSIKALSK ORGANISK KJEMI

FREDAG 19. DESEMBER 2003,
TID: KL. 09:00 - 14:00

Tillatte hjelpemidler : D
Godkjent enkel lommekalkulator
linjal
molekylmodeller.
Ingen trykkte eller håndskrevne hjelpemidler er tillatt

Dette oppgavesett består av 6 sider :
1 forside (s. 1), 4 sider med 8 oppgaver (s. 2-5) og 1 tabell/data-ark (s. 6).
Vektingen av hver oppgave er oppgitt, maksimal poengtall er 100.
Alle oppgaver må besvares for 100 poeng (men se merknad om "*MsE*" nedenfor, for 2003).

Spesielt for denne eksamenen (høst 2003) p.g.a. **Midtsemester-eksamen** i **TKJ 4180**:
Spørsmål fra midtsemester-eksamenen 2003 som er gjentatt her, er markerte med "***MsE***".
For *MsE*-merkede spørsmål teller den beste av besvarelsene fra denne eller fra midtsemester-eksamenen.

Sensurdato : Mandag, 19.01.2004

Postadresse:
Institutt for kjemi
N-7491 Trondheim

Besøksadresse:
Realfagbygget,
Høgskoleringen 5
rom D2-136

Telefon +47 73 55 08 70
Telefaks +47 73 55 08 77

Org.nr. 974 767 880

Oppgave 1 : (2 poeng pr. del-svar, maks. 5 av 6 : **maks. 10 poeng)**

Definer, kort (!) :

a) Konformasjonell fri energi (-ΔG°),

(C/S A4 (2000), ch.3.3, p.139f)

b) Kinetisk oppløsning (av enantiomerer),

(C/S A4 (2000), ch.2.2, p.89ff)

c) Hyperkonjugasjon,

(C/S A4 (2000), ch.1.7, p.54ff; ch.6.7, p.383f)

d) Spesifikk basekatalyse,

(C/S A4 (2000), ch.4.8, p1229f)

e) Hammonds postulat,

(C/S A4 (2000), ch.4.4.2, p217ff)

f) Fase-transfer-katalyse.

(C/S A4 (2000), ch.4.11, p242)

Oppgave 2 : **(5 + 5 = 10 poeng)**

a. Gjør rede for Curtin-Hammet prinsippet.

(C/S A4 (2000), ch.4.4.3, p220ff)

b. Hva er et kiralt skift-reagens, til hvordan og hvilket formål brukes det, og hvordan fungerer det (forklar enkelt og kort) ?
Finnes alternative reagenser som gir lignende informasjon ved bruk av den aktuelle instrumentelle metoden, og hva er forskjellen(e) sammenlignet med det kirale skift-reagenset, fordeler og ulemper ?

(C/S A4, ch.2, s. 95 og (93)

Oppgave 3 : **(15 poeng ; *MsE*)**

Anta at litiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) i dietyleter foreligger nesten utelukkende som dimer, med kun lav konsentrasjon av monomeren. Dersom denne monomeren er det aktive reagenset som reduserer ketoner, vis at hastigheten for reduksjonen er gitt ved

$$\text{hast.} = k_{obs}\,[\text{dimer}]^{1/2}\,[\text{keton}]$$

Hva er sammenhengen mellom k_{obs} , hastighetskonstanten k_2 for reduksjonstrinnet og likevektskonstanten K_d for dissosiasjonen av dimeren ?

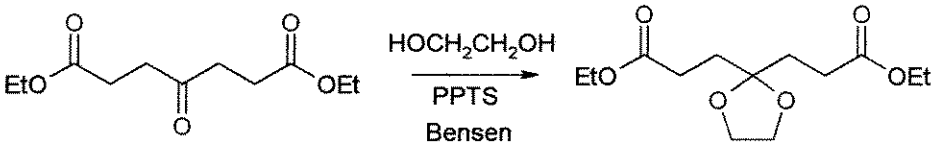
Oppgave 4 : (10 poeng)

(Ref.: G.Solladié & al., J.Org. Chem. 60, 4988, (1995))

(N.B.: Les oppgavene 4-6 i sammenheng først, informasjon gitt i et delsspørsmål **kan** være nyttig i andre.)

Beskriv mekanismen for den første reaksjonen *(4.1* , nedenfor) i en syntese (som fortsettes i oppgaver 5 og 6).
Hvorfor og hvordan benyttes bensen som løsningmiddel ?
Ketaliseringen er gjort for å beskytte karbonylgruppen i midten. Hvilke reaksjonsbetingelser må unngås for å beholde beskyttelsen i de videre syntesetrinnene ?
Dersom keton-oksygenatomet var isotopmerket, i hvilken grad kunne merkingen gjenfinnes i produktet ?

(4.1)



(PPTS = Pyridinium-*p*-toluensulfonat)

(C/S A4 (2000), ch.8.1, p.451)

Oppgave 5 : (7 + 3 + 5 = 15 poeng)

(Ref.: G.Solladié & al., J.Org. Chem. 60, 4988, (1995))

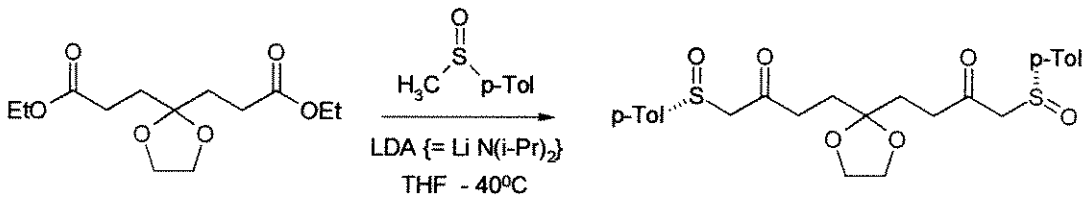
(N.B.: Les oppgavene 4-6 i sammenheng først, informasjon gitt i et delsspørsmål **kan** være nyttig i andre.)

a) Tegn opp ditt forslag til reaksjonsmekanisme for det neste syntesetrinnet *(5.1*, nedenfor) (tegn kun for én av de to symmetriske gruppene).

b) For reaksjonstrinnet *(5.1)* nedenfor, beskriv konfigurasjonen av de stereogene sentrene i produktet v.h.a. *R/S*-konvensjonen. Hvilken konfigurasjon har sulfioksid-reagenset ?

c) I syntesen *(5.1.)* tilsettes diester-ketalen til en blanding av litt over 4 ekvivalenter av sulfoksid og LDA-base; reaksjonen avsluttes ved tilsats av mettet vandig ammonium-kloridløsning. Gi en forklaring for at det må brukes totalt minst 4 ekvivalenter med sufoksid og base for å få produkt i tilfredstillende utbytte.

(5.1.)



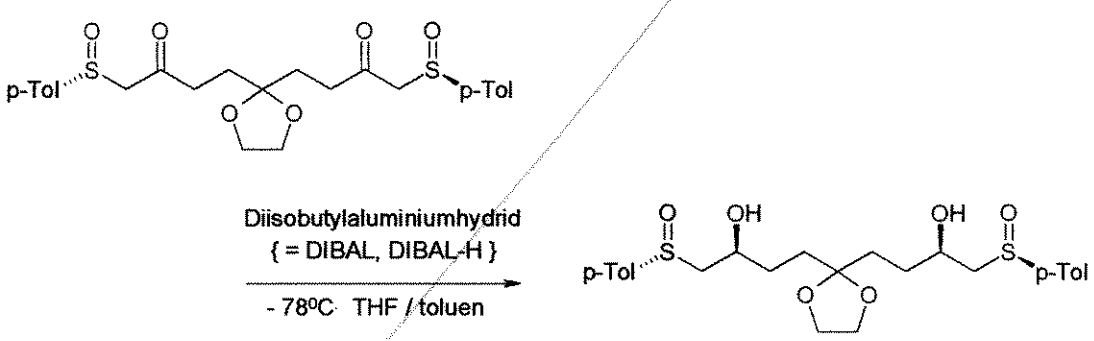
Oppgave 6 : **(7 + 3 + 5 = 15 poeng)**

(Ref.: G.Solladié & al., J.Org. Chem. 60, 4988, (1995))

(N.B.: Les oppgavene 4-6 i sammenheng først, informasjon gitt i et delsspørsmål **kan** være nyttig i andre.)

a) Reduksjonen (*6.1* , nedenfor) av de to ketogruppene med Lewissyren DIBAL-H (der Al(III) er det harde Lewis-basiske senteret) gir to nye kirale sentra i en enantioselektiv reaksjon. Beskriv (for én side av molekylet) ditt forslag til reaksjonsmekanisme, som også kan forklare hvordan enantioselektiviteten induseres.

(6.1)



b) (i) Fra hvilke(n) prokiral(e) side(r) er hydridangrepet fra DIBAL-H i (*6.1*) ?
Hvilket prokiralt forholt har de to adderte hydrogenene til hverandre ?

(ii) Beskriv topisiteten til hydrogenene i ketal-dioksolan-ringen (relasjonen for *geminale, cis-vicinale* og *trans-vicinale* H'er) i produktet av (*6.1*).

(iii) Beskriv, analog til (ii), topisiteten til hydrogenene (*gem, cis-vic* og *trans-vic*) i dioksolan-ringen i etylenglykol-ketalen av aceton (= 2,2-dimetyldioksolan).

c) Anta at omsetningen i *(6.1)* ble gjentatt med aktivt deuterium i DIBAL (= DIBAL-D) istedenfor med aktiv ^{1}H-isotop. Basert på mekanismeforslaget ditt, hvorfor hadde, eller hadde ikke, du forventet å måle en kinetisk isotopeffekt, og i tilfelle ja hvilken type og omtrent hvilken størrelse ville du forvente ?

Feil i reaksjonsskjemaet førte til at denne oppgaven ikke ble gjort gjeldende for eksamensresultatet (mao. ble oppgaven strøket.

Oppgave 7 : **(8 + 5 + 7 = 20 poeng ; *MsE*)**

Syrekonstanten, K_a , for en serie substituerte bensenselensyrer, X-Ph-SeOOH, er bestemt i vann ved 25° C:

Subst. X	$K_a \times 10^5$	log K_a
H-	1,6	-4,7959
p-CH_3O-	0,89	-5,0506
m-CH_3O-	2,2	-4,6576
m-Cl-	3,5	-4,4559
m-NO_2-	8,5	-4,0706
p-Br-	3,2	-4,4948

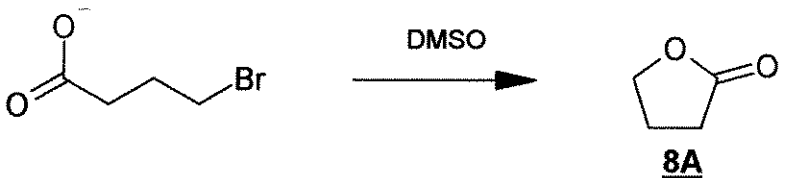
a) Vis at likevekten for reaksjonen Ar-SeOOH + H_2O $\rightleftharpoons$ $ArSeO_2^-$ + H_3O^+ følger en Lineær fri energi relasjon.
Bestemm reaksjonskonstanten, ρ, for serien.
Skal det brukes σ eller σ^+ eller σ^- i beregningen ? (σ–verdier finnes i Tabellen (4.5) på siste side; skisser de ulike relasjonene med enkel plott på ruteark.)

b) Er fortegn og størrelsen til ρ som forventet ? Grunngi.

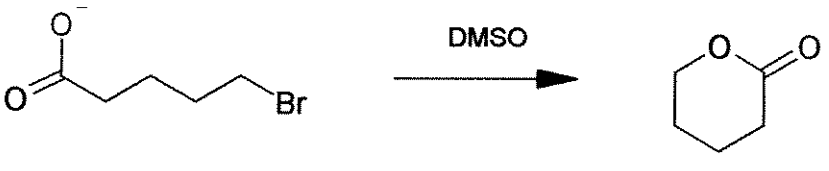
c) Beregn dissosiasjonskonstanten for *p*-nitrobensenselensyre (og sammenlign med den eksperimentelt bestemte verdien $K_a = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$).

Oppgave 8 : **(5 poeng)**

Hvilken av de to laktonene 8A eller 8B dannes raskere ? Grunngi valget ditt.



8A



8B

(Øving 2 og C/S A4 (2000), ch.3, p.180, probl. 7.d)

Universell gasskonstant .
R = 1,987 cal/K · mol = 8,315 J/K · mol
Hammet σ-parametre (Tab. 4.5) og utvalgte ρ-parametere (Tab. 4.6) (fra C/S 4.utg.)

Table 4.5. Substituent Constants[a]

Substituent group		σ_m	σ_P	σ^+	σ^-	σ_I	σ_R^0
Acetamido	CH_3CONH	**0.14**	**0.0**	−0.6	0.47		
Acetoxy	CH_3CO_2	0.39	0.31	0.18			
Acetyl	CH_3CO	0.36	**0.47**		0.82	0.20	0.16
Amino	NH_2	**−0.09**	**−0.30**	−1.3		0.12	−0.50
Bromo	Br	0.37	**0.26**	0.15		0.44	−0.16
t-Butyl	$(CH_3)_3C$	**−0.09**	**−0.15**	−0.26			
Carbomethoxy	CH_3O_2C	0.35	**0.44**		0.74	0.20	0.16
Carboxy	HO_2C	**0.35**	**0.44**		0.73		
Chloro	Cl	**0.37**	**0.24**	0.11		0.46	−0.18
Cyano	CN	**0.62**	**0.70**		0.99	0.56	0.08
Ethoxy	C_2H_5O	0.1	−0.14	−0.82			
Ethyl	C_2H_5	**−0.08**	**−0.13**	−0.30			
Fluoro	F	**0.34**	**0.15**	−0.07		0.50	−0.31
Hydrogen	H	**0**	**0**	0	0	0	0
Hydroxy	OH	0.13	−0.38	−0.92			
Methanesulfonyl	CH_3SO_2	**0.64**	**0.73**		1.05	0.60	0.12
Methoxy	CH_3O	**0.10**	−0.12	−0.78		0.27	−0.42
Methyl	CH_3	**−0.06**	**−0.14**	−0.31		−0.04	−0.13
Nitro	NO_2	**0.71**	0.81		1.23	0.65	0.15
Phenyl	C_6H_5	**0.05**	**0.05**	−0.18	0.08		
Trifluoromethyl	CF_3	**0.46**	**0.53**		0.74	0.42	0.08
Trimethylammonio	$(CH_3)_3N^+$	0.99	0.96				
Trimethylsilyl	$(CH_3)_3Si$	−0.04	−0.07				

a. Values of σ_m, σ_p, σ^+, and σ^- from O. Exner, in *Correlation Analysis in Chemistry*, N. B. Chapman and J. Shorter, eds., Plenum Press, New York, 1978, Chapter 10. Values of σ_I and σ_R^0 from J. Bromilow, R. T. C. Brownlee, V. O. Lopez, and R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **44**:4766 (1979). Values of σ_m and σ_p shown in boldface type are regarded as particularly reliable.

Table 4.6. Reaction Constants[a]

Reaction	ρ
$ArCO_2H \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, water	**1.00**
$ArCO_2H \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, EtOH	**1.57**
$ArCH_2CO_2H \rightleftharpoons ArCH_2CO_2^- + H^+$, water	**0.56**
$ArCH_2CH_2CO_2H \rightleftharpoons ArCH_2CH_2CO_2^- + H^+$, water	**0.24**
$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$, water	**2.26**
$ArNH_3^+ \rightleftharpoons ArNH_2 + H^+$, water	**3.19**
$ArCH_2NH_3^+ \rightleftharpoons ArCH_2NH_2 + H^+$, water	**1.05**
$ArCO_2Et + {}^-OH \rightarrow ArCO_2^- + EtOH$	**2.61**
$ArCH_2CO_2Et + {}^-OH \rightarrow ArCH_2CO_2^- + EtOH$	**1.00**
$ArCH_2Cl + H_2O \rightarrow ArCH_2OH + HCl$	**−1.31**
$ArC(Me)_2Cl + H_2O \rightarrow ArC(Me)_2OH + HCl$	**−4.48**
$ArNH_2 + PhCOCl \rightarrow ArNHCOPh + HCl$	**−3.21**

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