

FRAEDILEGUR HLUTI



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Leiðbeiningar

- Þetta verkhefti er á 68 tölusettum blaðsíður.
- Þú mátt byrja að vinna um leið og Start merki er gefið.
- Þú hefur 5 klukkustundir til að klára verkefnin.
- Öll svör og allir útreikningar þurfa að vera skrifaðir skýrt með penna í viðkomandi reiti í verkheftinu. Svör og útreikningar sem eru skrifuð fyrir utan reitina verða ekki skoðuð í stigagjöf.
- Ef þú þarft rissblöð, notaðu bakhliðar verkheftisins. Mundu að ekkert utan við reitina verður skoðað við stigagjöf.
- Notaðu aðeins pennann og reiknivélina sem þér hefur verið úthlutað.
- Þú mátt biðja um Opinberu Ensku útgáfu (The Official English version) þessa verkheftis, en aðeins til glöggvunar.
- Ef þú þarft að yfirgefa stofuna (til að fara á salernið eða til að borða), skaltu veifa viðeigandi IChO spjaldi. Eftirlitsaðili mun þá fylgja þér.
- Í krossaspyrningum: ef þú villt breyta svarinu þínu, fylltu upp í svarreitinn að fullu og teiknaðu nýjan tóman reit við hlið þess fyllta.
- Eftirlitsaðili mun tilkynna þegar 30 mínútur eru þar til Stop merki verður gefið.
- Þú verður að hætta að vinna um leið og Stop merkið er gefið. Ef þú verður ekki hættur að vinna hálfri mínútu síðar fellur fræðilega verkefnið þitt niður og þú færð 0 stig.
- Þegar Stop merkið hefur verið gefið skaltu setja verkheftið aftur í umslagið þitt og bíða við sætið þitt. Eftirlitsaðili mun koma og innsigla umslagið þitt að þér viðstöddum og taka við því.

Gangi þér vel!

Efnisyfirlit

Þetta verkhefti samanstendur af 9 óháðum verkefnum. Vægi þeirra er gefið í svigunum hér að neðan.

Dæmi T1: Óendanlegur orkubrunnur og bútadíen	(6%)	p. 8
Dæmi T2: Framleiðsla vetnis með sundrun vatns	(7%)	p. 13
Dæmi T3: Silfurklóríð	(5%)	p. 20
Dæmi T4: Byssupúður sem leiddi til uppgötvunar á joði	(7%)	p. 26
Dæmi T5: Asóbensen - β -cyclódextrín komplexar til myndunar á nanóvéllum	(8%)	p. 33
Dæmi T6: Greining á eiginleikum blokkar-samfjölíðu	(8%)	p. 43
Dæmi T7: Hringhreyfing í [2]catenane	(6%)	p. 52
Dæmi T8: Greining og efnasmíði inósítóls	(6%)	p. 58
Dæmi T9: Efnasmíði levobupivacaine	(7%)	p. 64

Fastar og jöfnur

In these tasks, we assume the activities of all aqueous species to be well approximated by their respective concentration in mol L^{-1} . To further simplify formulas and expressions, the standard concentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ is omitted.

Avogadro's constant:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Universal gas constant:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Standard pressure:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Atmospheric pressure:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Zero of the Celsius scale:

$$273.15 \text{ K}$$

Faraday constant:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowatt hour:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Planck constant:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Speed of light in vacuum:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Elementary charge:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Electron-volt

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Electrical power:

$$P = \Delta E \times I$$

Power efficiency:

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

Planck-Einstein relation:

$$E = hc/\lambda = h \nu$$

Ideal gas equation:

$$pV = nRT$$

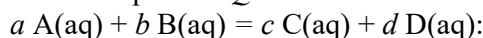
Gibbs free energy:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Reaction quotient Q for a reaction

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Henderson–Hasselbalch equation:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernst–Peterson equation:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

where Q is the reaction quotient of the reduction half-reaction

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Beer–Lambert law:

$$A = \epsilon l c$$

Rate laws in integrated form:

- Zero order:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- First order:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Second order:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Half-life for a first order process:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Number average molar mass M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Mass average molar mass M_w :

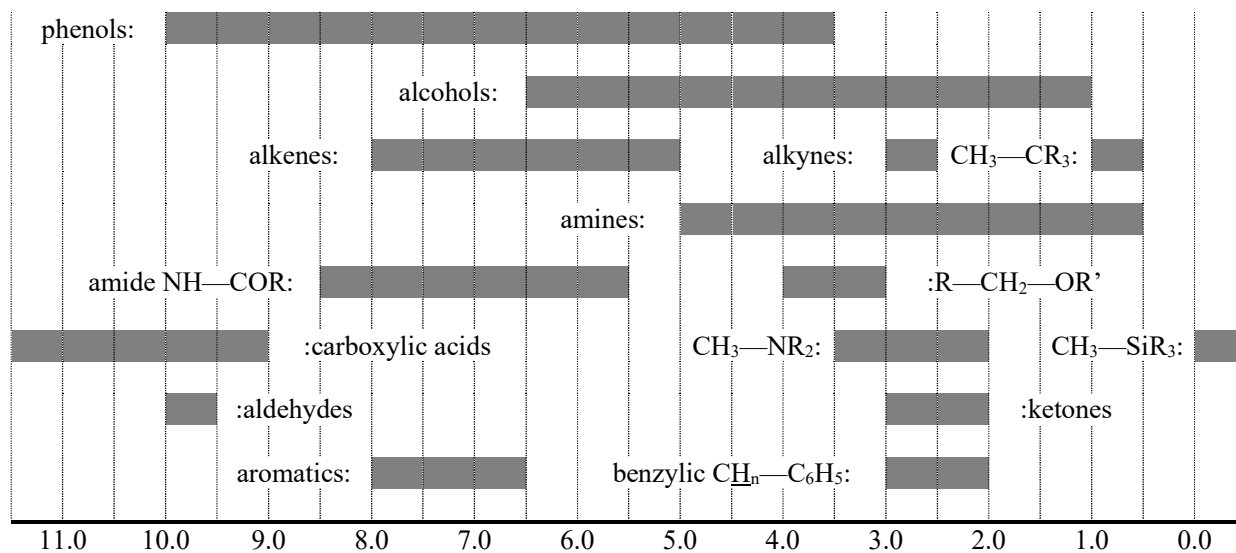
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Polydispersity index I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Lotukerfið

[illegible]

^1H NMR**Chemical shifts of hydrogen (in ppm / TMS)****H-H coupling constants (in Hz)**

Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = equatorial, ax = axial

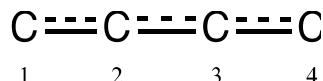
IR spectroscopy table

Vibrational mode	σ (cm⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
$\equiv$ C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C $\equiv$ N (stretching)	2250	strong
C $\equiv$ C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1 6%	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Score												

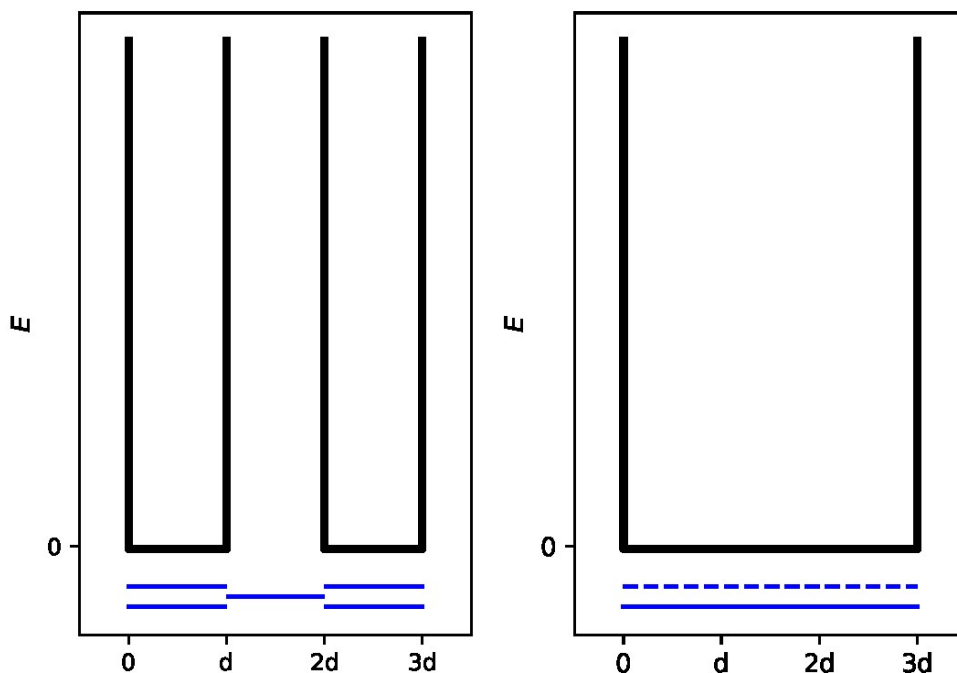
Dæmi T1: Óendanlegur orkubrunnur og bútadíen

Búta-1,3-díen sameind er oft rituð sem $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, með eintengi og tvítengi til skiptis. Hvarfgirni þess er þó ekki í samræmi við þessa lýsingu. Betur mætti lýsa π -rafeindunum sem dreifðum yfir tengin þrjú:



Þetta kerfi má nálgast sem einvíðan kassa (til dæmis óendanlegan orkubrunn) þar sem rafeindirnar eru frjálssar. Orka rafeindar í óendanlegum orkubrunni af lengd L er: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, þar sem n er jákvæð heiltala og ekki jöfn núlli.

- Hér verða skoðuð tvö mismunandi líkön. **Teiknaðu** inn á eftirfarandi myndir að minnsta kosti þrjú orkulægstu þrep, E_n , **hvors líkans**. Teiknaðu orkuþrepin þannig að hlutfallslegur orkumunur þeirra innan hvers líkans, sem og á milli líkana, sé greinilegur.



Líkan 1 («staðbundið»): π -rafeindirnar eru staðbundnar á ytri tengjunum og mynda tvo aðskilda óendanlega orkubrunna af lengd d .

Líkan 2 («óstaðbundið»): π -rafeindirnar eru óstaðbundnar yfir alla sameindina. Þær mynda einn óendanlegan orkubrunn af lengd $3d$.

2. **Teiknaðu** π -rafeindirnar í líkani 1 inn á myndina hér að ofan og **skrifaðu** heildarorku π -kerfisins í líkani 1 sem fall af h , m_e og d .

$$E(1) =$$

3. **Teiknaðu** π -rafeindirnar í líkani 2 inn á myndina hér að ofan og **skrifaðu** heildarorku π -kerfisins í líkani 2 sem fall af h , m_e og d .

$$E(2) =$$

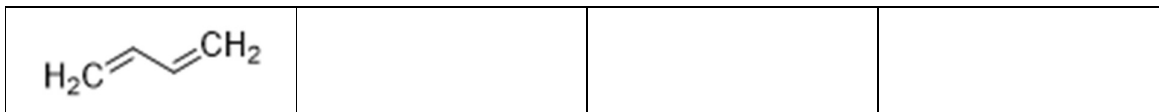
Orkan sem hlýst af dreifingu π -tengja (e. conjugation energy) er heildarorka hins raunverulega π -kerfis að frádræginni summu af orku þess fjölda etýlen sameinda sem innihalda sama fjölda rafeinda.

4. **Skrifaðu** orkuna sem hlýst af dreifingu π -tengja, ΔE_c , fyrir bítadíen, sem fall af h , m_e og d .

$$\Delta E_c =$$

Líkön 1 og 2 eru of mikil einföldun. Nýtt líkan verður útskýrt hér að neðan.

5. **Teiknaðu** þrjár aðrar vokmyndir fyrir bítadíen. Notaðu Lewis myndir.



Svo að tillit sé tekið til stærðar kolefnisatóma verður nú kynnt líkan 3, sem er líkan 2 lagfært með eftirfarandi breytingum:

- nýja lengd brunnsins verður L og liggur milli hnitapunktanna 0 og L ;
- kolefnisatómin eru staðsett í hnitapunktum $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ og $7L/8$.

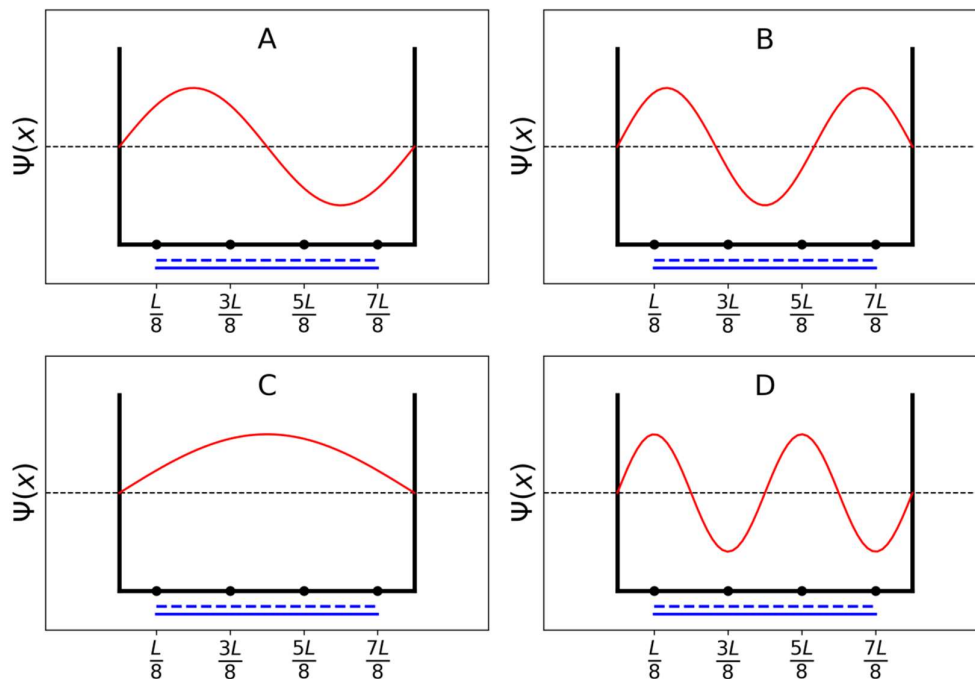
Fyrir hvert þrep n er π -bylgjufallið gefið með:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

og π -rafeindapéttleiki kerfis með N π -rafeindir er:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Hér að neðan er lýst fjórum π -bylgjuföllum sem svara til sameindasvigrúma π -kerfisins (**myndirnar eru í handahófskenndri röð**).



6. **Raðaðu** orku þessara fjögurra π -bylgjufalla (E_A , E_B , E_C and E_D).

<
<
<

7. **Skrifaðu** bókstafi (A, B, C eða D) þeirra svigrúma í bútadíni sem eru fullsetin af rafeindum.

8. Notaðu líkan 3 til að **reikna** gildi π -bylgjufallsins ψ_n í staðsetningum 0, $L/4$ og $L/2$, bæði fyrir $n = 1$ og $n = 2$. Skrifðu hvert svar sem fall af L .

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

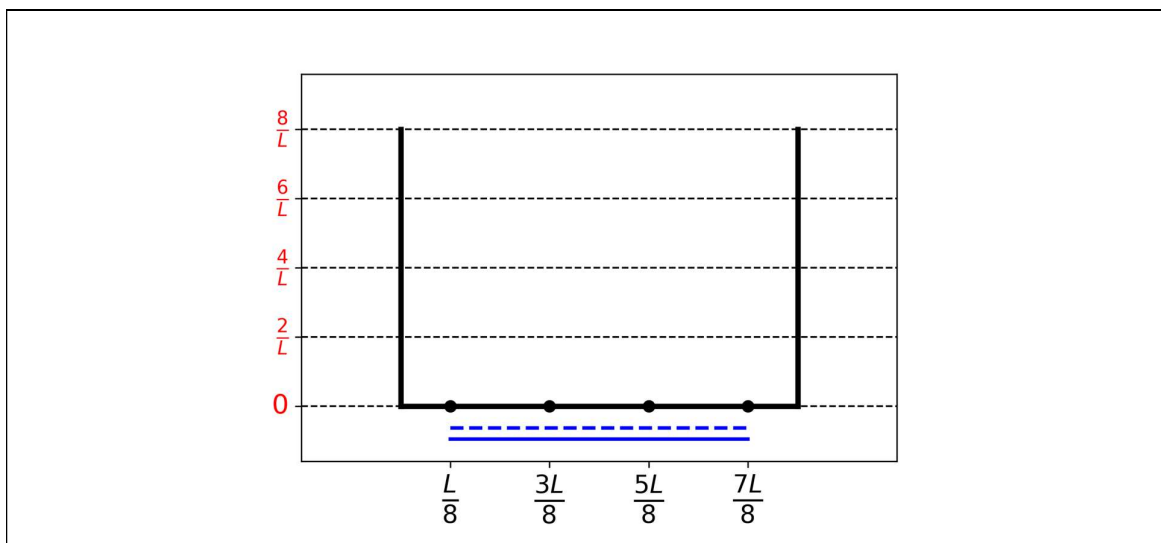
9. Reiknaðu gildi π -rafeindapéttleikans í líkani 3 í staðsetningum 0, $L/4$ og $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Teiknaðu** π -rafeindapéttleikann milli 0 og L .



11. **Raðaðu** eftirtöldum CC tengjum (B1, B2, ..., B5) eftir vaxandi lengd. Notaðu táknin = eða <

- B1: C1C2 í bítadíen sameindinni
 B2: C2C3 í bítadíen sameindinni
 B3: C3C4 í bítadíen sameindinni
 B4: CC í etan sameindinni
 B5: CC í eten sameindinni

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2 7%	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Score											

Dæmi T2: Framleiðsla vetnis með sundrun vatns

Gögn:

Efni	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

Hægt er að nota vetnissameindir (H₂) í stað koldíoxíðlosandi eldsneytis. Því er það áskorun að finna aðferðir til að lækka kostnað og minnka umhverfisáhrif vegna framleiðslu þess. Sundrun vatns hefur talist líkleg til árángurs með þessa þætti að markmiði.

1. **Skrifaðu** stillta efnajöfnu sem lýsir sundrun (e. splitting) vatns á vökvaformi. Notaðu stuðulinn 1 fyrir framan vatn.

2. Með því að nota aðeins þær varmafræðilegu upplýsingar sem eru gefnar, **segðu til um með tölulegum hætti** hvort hvarfið sé sjálfgengt við 298 K.

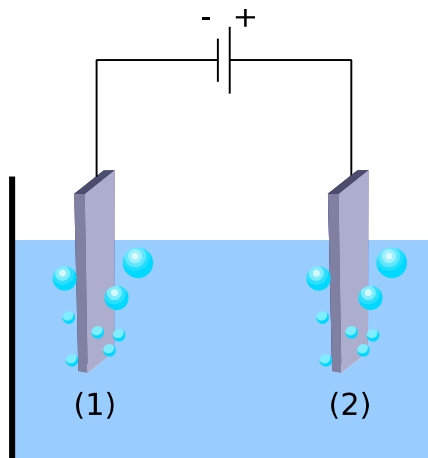
Útreikningar:

Er hvarfið sjálfgengt?

☐ Já

☐ Nei

Við rafefnafræðilega sundrun vatns er tveimur rafskautum komið fyrir í súru vatni og þau tengd við spennugjafa (Mynd 1). Gas myndast við bæði rafskautin.



Mynd 1. Sundrun vatns í rafkeri

3. **Skrifaðu** stillta nettó efnajöfnu fyrir hálfhvarfið sem á sér stað við hvort rafskaut.

Við rafskaut (1):

Við rafskaut (2):

4. Með því að nota eingöngu gefnu varmafræðilegu upplýsingarnar (eða spurningu 2), **leiddu út** hver álagða spennan, $\Delta E_{\text{applied}}$, milli rafskautanna þarf að vera, í samanburði við fræðilega gildið ΔE_{th} (**til ákvörðunar**), til þess að ferlið sé sjálfgenget við 298 K. Öll hvarfefni og myndefni eru á sínu stöðugasta formi. **Merkstu** við rétt tilfelli og **gefðu** tölulegt gildi á ΔE_{th} með 3 aukastöfum.

Útreikningar:

☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ þar sem $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots V$ (gefðu svarið með 3 aukastöfum)

☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

Ef þú gast ekki reiknað ΔE_{th} , notaðu þá gildið 1,200 V fyrir seinni liði dæmisins.

Í raun þarf hærri spennu til að ná fram sundrun vatns. Fyrir Pt katóðu er lágmarksspennan sem þarf til að ná fram sundrun vatns, $\Delta E_{\min}$, háð því hvaða anóða er notuð, líkt og sjá má í töflunni hér að neðan:

Anóða	$\Delta E_{\min}$ (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

Munurinn á milli $\Delta E_{\min}$ og ΔE_{th} útskýrist af tapi í tækinu.

5. **Skrifaðu** líkingu fyrir orkunýtni tækisins, η_{elec} (hlutfall af orkunni sem nýtist til sundrunar vatns), sem fall af ΔE_{th} og $\Delta E_{\min}$. Gerðu ráð fyrir að straumur I sé samfelldur. **Reiknaðu** orkunýtni við rafgreiningu á vatni þegar Pt katóða er notuð með Fe₂O₃ anóðu. **Segðu til um** hvaða anóða gefur bestu nýtnina.

$\eta_{\text{elec}} =$

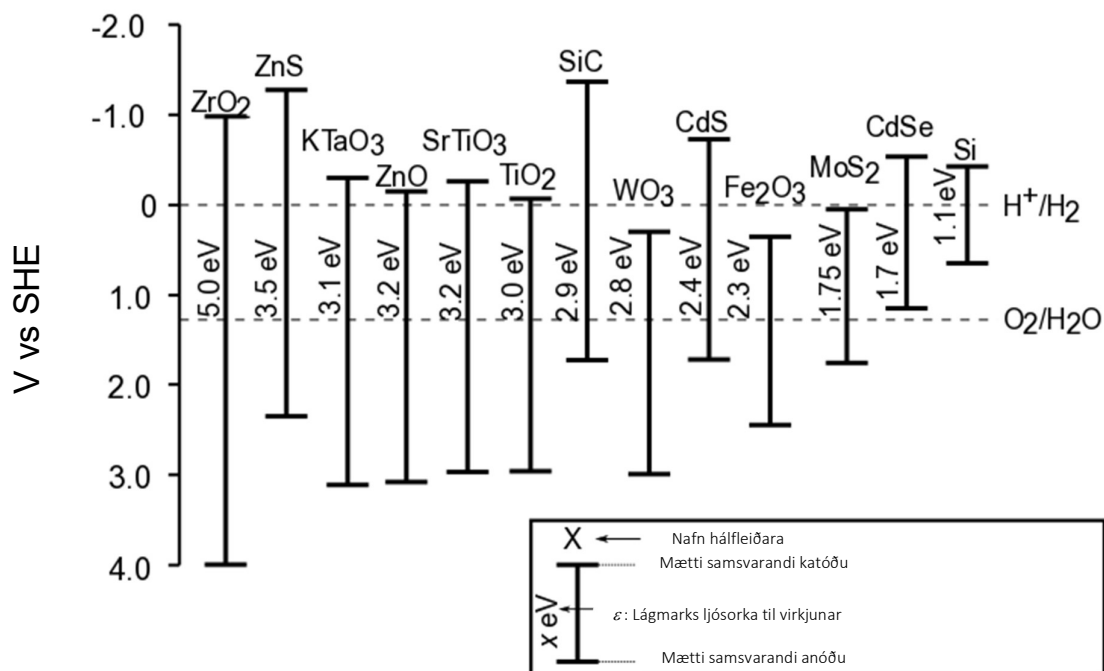
Orkunýtni þegar Pt og Fe₂O₃ rafskaut eru notuð:

$\eta_{\text{elec}} =$ %

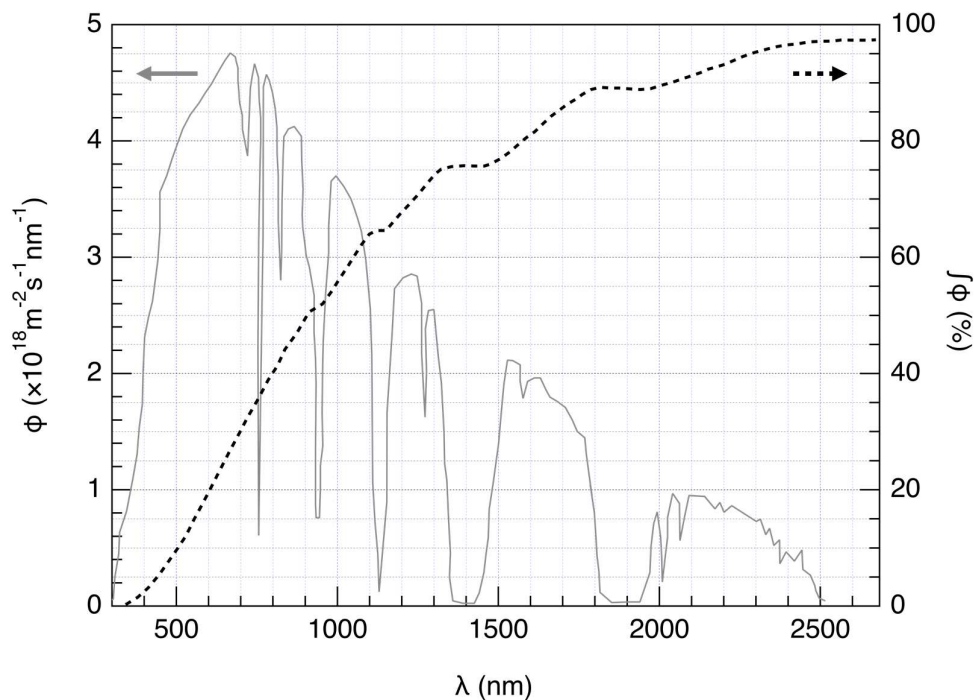
Anóða með bestu nýtnina:

Ef þú gast ekki reiknað η_{elec} notaðu gildið $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ fyrir seinni liðui dæmisins.

Annar möguleiki á rafgreiningu á vatni er bein ljóshvötuð sundrun vatns. Sú aðferð notar hálfleiðara sem verða virkir við það að gleypa ljós.



Mynd 2. Virkjunaraðstæður og rafmætti mismunandi hálfleiðara. Brotnu línurnar svara til rafmættis við oxun og afoxun vatns, og SHE = Standard Hydrogen Electrode (staðal vetnisrafskaut)



Mynd 3. Vinstri ás: Litrófsdreifing ljóseindaflæðis sólar, Φ . Ljóseindaflæði er fjöldi ljóseinda á flatareiningu á tímaeiningu á hálfleiðara. Hægri ásinn og brotalínan: samanlagt ljóseindaflæði (það er hlutfall af heildar ljóseindaflæðinu sem hefur lægri bylgjulengd).

6. Áætlaðu hlutfall ljóseindaflæðis sólar sem getur virkjað eftirfarandi hálfleiðara: TiO_2 , CdS , Si .
Taktu skýrt fram hvaða jöfnur og einingar eru notaðar í útreikningunum.

Útskýringar / útreikningar:

	Áætlað hlutfall
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

Virkjun á hálfleiðaranum veldur breytingu á yfirborðsspennunni. Þetta gerir það að verkum að það má líta á hálfleiðarann sem tvö rafskaut með mismunandi mætti.

7. Notaðu upplýsingarnar á Mynd 2. **Veldu** þann hálfleiðara af eftirfarandi lista sem nýta má bæði í hlutverk katóðu og anóðu við sundrun vatns, þegar hann er virkjaður. Veldu einn eða fleiri hálfleiðara.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Segðu til um** hvaða hálfleiðari, sem nýttur er bæði sem katóða og anóða, má búast við að hafi mestu nýtni við sundrun vatns, við fast sólskin.

Nýlega var rannsökuð myndun H₂ og O₂ þegar eftirlíkingu af sólarljósi var geislað á hálfleiðara við $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ og p_{atm} . Þegar notaður var stöðugur ljósgjafi með afl $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ og ljósrafskaut með yfirborð $S = 16\text{ mm}^2$, myndaðist $V = 0,37\text{ cm}^3$ af H₂(g) þegar hvarfið hafði gengið í $\Delta t = 1\text{ klst}$.

9. **Reiknaðu** orkunýtni η_{direct} umbreytingarinnar.

Útreikningar:

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \%$$

Ef þú gast ekki reiknað η_{direct} , notaðu þá gildið $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ í seinni liðum dæmisins.

Bera má saman þessar tvær aðferðir á umbreytingu sólarorku í vetni: annars vegar höfum við beina ljóshvötun og hins vegar óbeina ljós-rafgreiningu tengda við sólarsellu og rafker. Nýtni sólarsella sem hægt er að kaupa í dag er um $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Berðu saman** orkunýtni þessara tveggja aðferða, η_{direct} og η_{indirect} , með því að notast við Fe_2O_3 og Pt rafskaut við rafgreininguna.

Útreikningar:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3 5%	Points	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Score													

Dæmi T3: Silfurklóríð

Data at 298 K:

$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7$; $pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$

Myndunarfasti fyrir komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7,2}$

Mætti gegn staðal vetnisrafskauti (e. standard hydrogen electrode):

Staðalmætti $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$

Raunmætti $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (í sjávarvatni): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

Hluti A: Tilvitnanir úr efnafræðikennslu Louis Joseph Gay-Lussac

Eftirfaranadi tilvitnanir eru úr efnafræðikennslu Louis Joseph Gay-Lussac (franskur eðlis- og efnafræðingur, 1778-1850) þar sem hann fjallar um nokkra eiginleika silfurklóríðs.

Tilvitnun A: „Nú mun ég tala um silfurklóríð, mjólkurhvítt fast efni. Það er auðveldlega fengið með því að blanda saman saltsýru (e. hydrochloric acid) í silfurnítrat vatnslausn.“

Tilvitnun B: „Þetta salt er bragðlaust vegna þess að það er óleysanlegt.“

Tilvitnun C: „Þetta efnasamband er algjörlega óleysanlegt í alkóhóli og það sama gildir í sýrum, þó með þeirri undantekningu að það leysist hratt upp í megnri saltsýru.“

Tilvitnun D: „Hins vegar er silfurklóríð auðleysanlegt í ammóníak vatnslausn.“

Tilvitnun E: „Þá getum við látið silfurklóríð birtast aftur með því að bæta sýru út í, sem hvarfast við ammóníakið.“

Tilvitnun F: „Ef þú lætur saltríkt sjávarvatn gufa upp úr skál sem búin er til úr silfurmálm, færðu óhreina natriumklóríð blöndu sem inniheldur mjólkurhvítt fast efni.“

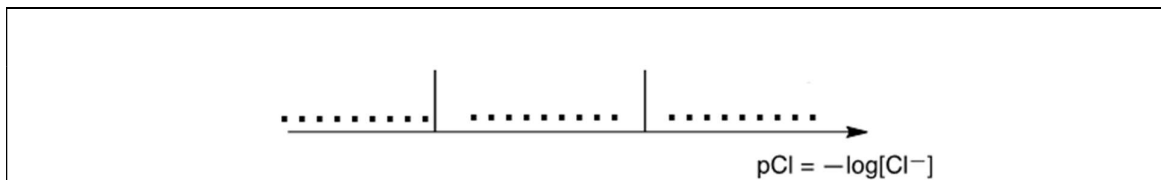
1. **Tilvitnun A:** Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir myndun AgCl(s) .

2. **Tilvitnun B:** Reiknaðu leysni, s , fyrir AgCl(s) í vatni við 298 K í mól L^{-1} .

Útreikningar:

$s =$ mól L^{-1}

3. **Tilvitnun C:** Í lausn sem inniheldur háan styrk af klóríð jónum myndast vel skilgreindur komplex í mólhlutföllunum 1:2. Á eftirfarandi eigindlega ás (með pCl vaxandi frá vinstri til hægri), **skrifaðu** í hvert svæði þann sífur-innihaldandi þátt sem mest er af (eða er til staðar sem fast efni). Þú þarft ekki að finna pCl gildin við skilin.



Tilvitnun D: Þegar ammoníaki er bætt út í silfurklóríð myndast vel skilgreindur komplex þar sem miðjónin er umkringd n tenglum.

4. **Skrifaðu** stillta efnajöfnu sem lýsir myndun komplexins $[Ag(NH_3)_n]^+$ úr silfurklóríði. **Reiknaðu** samsvarandi jafnvægisfasta fyrir hvarfið.

Jafna:

Útreikningar:

$$K =$$

Ef þú gast ekki reiknað K , notaðu gildið $K = 10^{-3}$ fyrir seinni liði dæmisins.

5. Ammóníaki er bætt út í 1 L af vatni sem inniheldur 0,1 mól af silfurklóríði þar til allt fasta efnið er uppleyst. Á þeim tímapunkti er $[\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mól L}^{-1}$. **Ákvarðaðu** fjölda tengla í hverjum komplex. Gera má ráð fyrir að efnin hafi ekki áhrif á rúmmál vökvans.

Útreikningar:

$$n =$$

6. **Skrifaðu** stillta efnajöfnu sem lýsir **tilvitnun E**.

7. Sjávarvatn er örlítið basískt og súrefnisríkt. Í slíkum aðstæðum getur silfurmálmur afoxað súrefnissameindir (e. dioxygen). **Skrifaðu** stillta efnajöfnu sem lýsir myndun fasta efnisins sem nefnt er í **tilvitnun F**. Notaðu mólstuðullinn 1 fyrir súrefnissameind í efnajöfnunni. **Reiknaðu** jafnvægisfastann fyrir hvarfið við 298 K.

Efnajafna:

Útreikningar:

$$K =$$

Hluti B: Aðferð Mohr

Aðferð Mohr byggist á títrun á Cl^- með Ag^+ í návist kalíumkrómats (2K^+ , CrO_4^{2-}), þar sem endapunktur er greindur með litabreytingu. Þremur dropum ($\sim 0,5$ mL) af K_2CrO_4 lausn með styrk $7,76 \cdot 10^{-3}$ mól L^{-1} er bætt við $V_0 = 20,00$ mL af natríumklóríðlausn sem inniheldur óþekkta styrk C_{Cl} . Þessi lausn er svo títruð með silfurnítrati (Ag^+ , NO_3^-) með styrk $C_{\text{Ag}} = 0,050$ mól L^{-1} , sem samstundist leiðir til botnfellingar á fasta efninu **A**. Rautt botnfall (fast efni **B**) myndast við $V_{\text{Ag}} = 4,30$ mL.

8. **Skrifaðu** stilltar efnajöfnur fyrir efnahvörfin tvö hvörf sem eiga sér stað við tilraunina. **Reiknaðu** jafnvægisfasta fyrir hvörfin.

$$K^\circ_1 =$$

$$K^\circ_2 =$$

9. **Segðu til um** hver föstu efni eru.

Fast efni **A**:

Fast efni **B**:

10. **Reiknaðu** óþekkta styrk klóríðjónanna í natríumklóríð lausninni, C_{Cl} .

Útreikningar:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mól L}^{-1}$$

Ef þú gast ekki reiknað C_{Cl} , notaðu gildið $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mól L}^{-1}$ í seinni liðum verkefnisins.

11. **Reiknaðu** lágmarksrúmmál $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ sem þarf til að fella út AgCl(s) .

Útreikningar:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Reiknaðu** lokastyrk klóríðjóna, $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$, þegar silfurkrómat byrjar að falla út. **Rökstyddu** afhverju CrO_4^{2-} er góður efnaviti til að greina endapunkt títrunarinnar, með því að bera saman tvö gildi.

Útreikningar:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mól L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} er góður efnaviti til að greina endapunkt títrunarinnar því að:

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4 7%	Points	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Score									

Dæmi T4: Byssupúður sem leiddi til uppgötvunar á joði

Á 19. öld var uppi franskur frumkvöðull að nafni B. Courtois, en hann var sérfræðingur í framleiðslu á níttrati **A** ($M_A(NO_3)_m$), sem notað var sem byssupúður. Upphaflega var efnið flutt inn frá Asíu, en síðar var **A** framleitt úr níttrati **B** ($M_B(NO_3)_n$) með skiptihvarfi við efni **C**, sem unnið var úr þörungum.

1. **Finndu** efnaformúlu níttrata **A** og **B**. Vitað er að þau eru vatnslaus sölt alkalí- eða jarðalkalímálma (M_A og M_B). Annað níttratið inniheldur ekki meira en 1 massa-% af ekki-málm óhreinindum. Hins vegar inniheldur hitt níttratið 9 ± 3 massa-% af óhreinindum. Innihald málms M_A í sýninu var 38,4 massa-% og innihald málms M_B var 22,4 massa-%. **Rökstyddu** svar þitt með útreikningum.

A:**B:**

Til að fá efni **A** er 262,2 g af föstu efni **C** bætt út í lausn sem inniheldur 442,8 g af **B**. **B** er í yfirmagni. Við það myndast 190,0 g af hvítu botnfalli **D** og það síðan síað frá. Allur vökvi af síunarlausninni var látinn gufa upp og eftir varð efnablanda á föstu formi, **E**. Blandan **E** var hituð þar til massi sýnisins (sem innihélt eingöngu nítrít, NO_2^-) varð stöðugur. Eina gasið sem myndaðist var 60,48 L af súrefni, við 0 °C og 1 atm (líta má á súrefni sem kjörgas).

2. **Reiknaðu** efnasamsetningu (í massa-%) blöndu **E**. Gerðu ráð fyrir að hreint og vatnsfrítt **C** hafi verið notað og að efnablanda **E** innihaldi eingöngu efni **A** og **B** og engin önnur óhreinindi.

massa-% af **A**: _____ og af **B**

3. Ávarðaðu efnaformúlu efnasambanda **C** og **D**. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir efnahvarfið milli **B** og **C**.

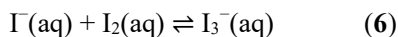
C:**D:**Efnahvarf milli **B** og **C**:

Árið 1811, þegar Courtois var að vinna með ösku þörunga, tók hann eftir því að koparílátin tærðust hraðar en venjulega. Eitt sinn þegar hann var að kanna þetta fyrirbrigði kom kötturinn hans inná rannsóknarstofuna og hellti brennisteinssýru yfir þurra þörungaösku. Við það gaus samstundis upp fjólublá gufa úr ílátinu (hvarf **1**, brennisteinssýra er oxunarmiðill). Joð (I_2) hafði verið uppgötvað og það var ástæða kopartæringarinnar (hvarf **2**). Sökum þess að joð var nothæft í læknavísindum ákvað Courtois síðar að opna efnavinnslu þar sem joð var framleitt með hvarfi þörunga við klór (hvarf **3**). Í dag er joð framleitt úr hvarfefnunum (NO_3^- , I^- , H^+) (hvarf **4**) eða (IO_3^- , I^- , H^+) (hvarf **5**).

4. **Skrifaðu** stilltar efnajöfnur fyrir hvörf **1-5**.

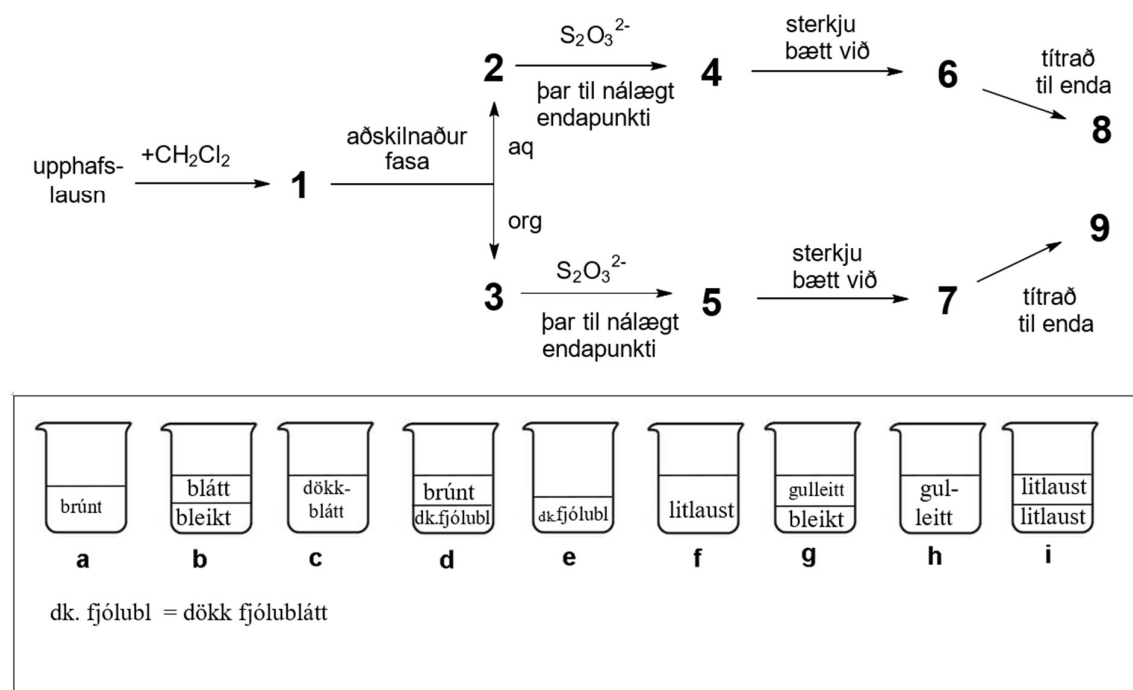
1	
2	
3	
4	
5	

Leysni jóðs er mjög lítil í vatni, en eykst töluvert þegar jóðið jónum er bætt úti. Saman mynda þær tríjóðið jónir, I_3^- :



Efnajafnvægi (6) má skoða með því að draga I_2 út með díklórómetani. Vissulega leysast I^- og I_3^- ekki upp í lífrænum leysum, en I_2 gerir það þegar búið er að draga það út. Styrkur I_2 er 15 sinnum hærri í díklórómetani en í vatni.

Eftirfarandi tilraun var framkvæmd. Til að útbúa upphaflegu lausnina voru nokkrir kristallar af jóði á föstu formi leystir upp í 50,0 mL af kalíumjóðið vatnslausn (0,1112 g). Þá var 50,0 mL af díklórómetani bætt úti og blandan hrist vel þar til jafnvægi var náð. Eftir að fasarnir höfðu verið aðskildir var hvor fasinn titraður með natríumbíósúlfat pentahýdrat staðallausn (14,9080 g í 1,000 L af lausn) í návist sterkju. Það þurfti 16,20 mL af titrunarlausn fyrir lífræna fasann og 8,00 mL fyrir vatnsfasann. Ferlið er teiknað upp hér að neðan:



5. **Paraðu** saman númerin (1-9) við bókstafina (a-i). Númerin svara til þrepa í tilrauninni og bókstafirnir vísa í skematísku myndirnar sem lýsa ástandi hvers þreps.

Þrep	Mynd
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Skrifaðu** stilltar efnajöfnur fyrir þau tvö efnahvörf, sem innihalda jodþátt og natríumbíósúlfat, sem geta átt sér stað í vatnsfasanum meðan á títruninni stendur.

7. **Reiknaðu** massa jods sem var notaður í upphaflegu lausnina.

$$m(\text{I}_2) = \quad \quad \quad \text{g}$$

8. **Reiknaðu** jafnvægisfastann K° fyrir efnahvarf (6).

$$K^{\circ} =$$

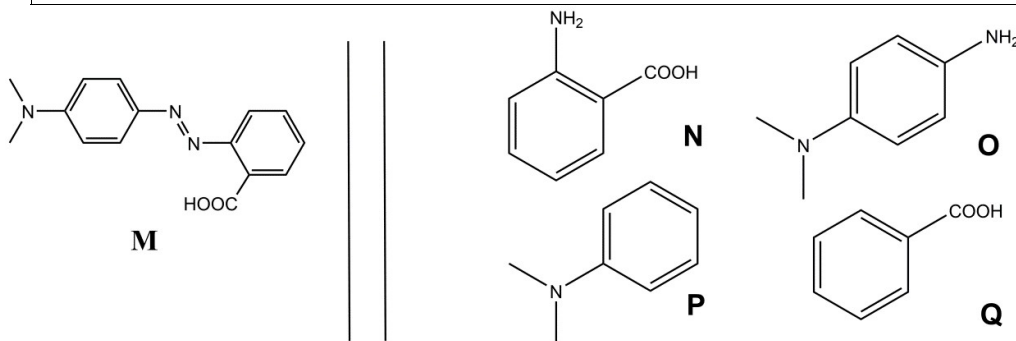
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
8%	Score													

Dæmi T5: Asóbensen – β -cyclódextrín komplexar til myndunar á nanóvélum

Nanóvélar eru samsettar sameindir sem geta umbreytt orkuuppsprettu í nanó-hreyfingar, sem meðal annars má nýta lyfjaflutningi. Margar nanóvélar nýta isómeringu asó efna ($R-N=N-R'$), sem gerist við að geislum er beint á þau.

- Teiknaðu** rúmhverfur (stereoisomers) asóbensens ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) **dragðu** strik milli þeirra tveggja kolefnisatóma sem lengst er á milli. **Berðu saman** þessar tvær vegalendir (d_{trans} og d_{cis}) í rúmhverfunum tveimur.

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Samanburður: d_{trans} d_{cis}	



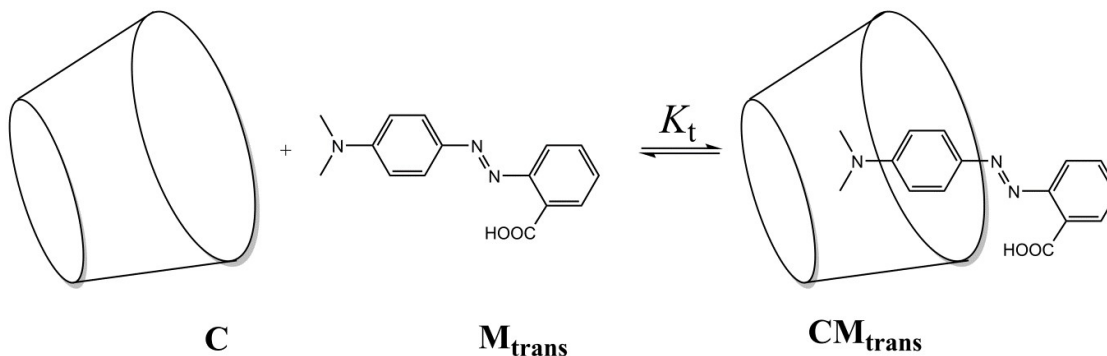
Mynd 1. Möguleg hvarfefni til að smíða **M**

- M** má smíða í tveimur skrefum úr einföldum hvarfefnum (Mynd 1). **Veldu** þau hvarfefni, (**N** til **Q**), sem geta, með mjög mikilli staðvendni (e. regioselectivity), leitt til myndunar á **M**. Natríumnítrít ($NaNO_2$) í kaldri saltsýrulausn er hvarfefni í fyrsta skrefi efnasmíðarinnar.

Hvarfefni:	og
------------	----

Ákvörðun á jafnvægisfasta tengihvarfs K_t

β -cyclódextrín (**C**, Mynd 2) er hringlaga sjöliða úr glúkósa, sem getur myndað innilokunarkomplex með asó efnum. Í liðum 3 til 6 munt þú notast við litrófsgreiningu til að ákvarða jafnvægisfasta, K_t , tengihvarfsins, en við hvarfið myndast innilokunarkomplex CM_{trans} líkt og sýnt er á Mynd 2.



Mynd 2. Myndun CM_{trans} innilokunarkomplex

Nokkrar lausnir voru útbúnar með því að blanda saman **C** og **M_{trans}** í mismunandi hlutföllum til að fá upphafsstyrki $[\text{C}]_0$ og $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Meðan $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ var haldið óbreyttu í öllum lausnunum, var $[\text{C}]_0$ breytilegt. Gleypni lausnanna var mæld við fasta bylgjulengd. Fyrir hverja gleypnimælingu var skoðaður munurinn, ΔA , á gleypni lausnarinnar og gleypni lausnar sem aðeins inniheldur **M_{trans}**.

Mólar gleypnistuðlarnir eru, $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ fyrir CM_{trans} og $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$ fyrir **M_{trans}**. L er vegalengdin sem ljósgeislinn ferðast gegnum sýnið. Gleypni **C** (ϵ_{C}) er hverfandi.

3. Sýndu fram á að $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ og skrifaðu α sem fall af þekktum föstum.

Útleiðsla:

$$\alpha =$$

4. **Sýndu fram á** að ef **C** er í miklu yfirmagni í samanburði við **M_{trans}** (*það er* $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$) þá má nálga styrk **C** sem $[C] \simeq [C]_0$.

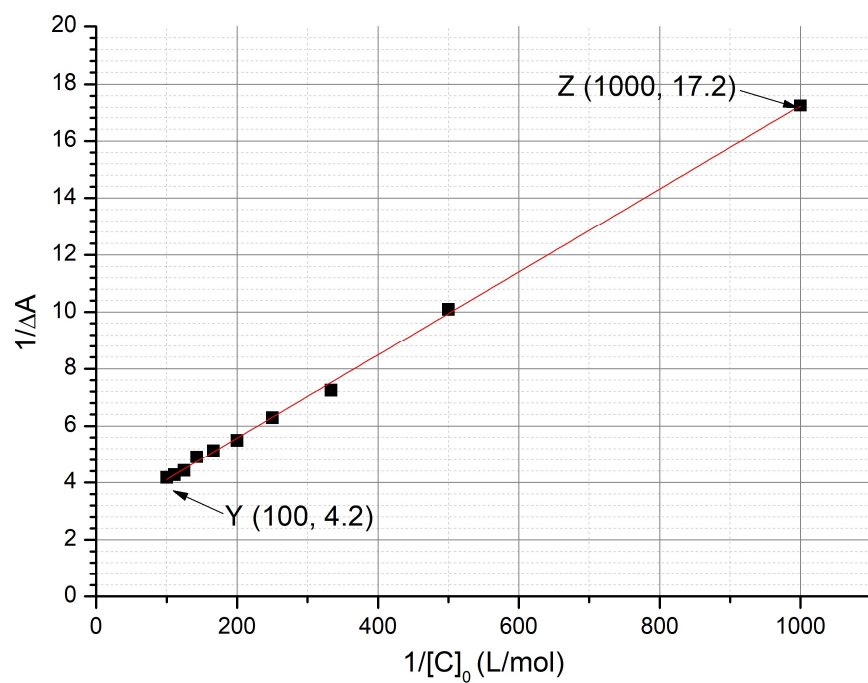
Útleiðsla:

5. **Sýndu fram á** að ef **C** er í miklu yfirmagni í samanburði við **M_{trans}** (*það er* $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), þá gildi $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ og **skrifaðu** β sem fall af föstum og upphafstyrkjum.

Útleiðsla:

$$\beta =$$

6. Ákvarðaðu K_t með því að nota niðurstöður tilraunarinnar (Mynd 3).



Mynd 3 – Þróun $1/\Delta A$ sem fall af $1/[C]_0$.

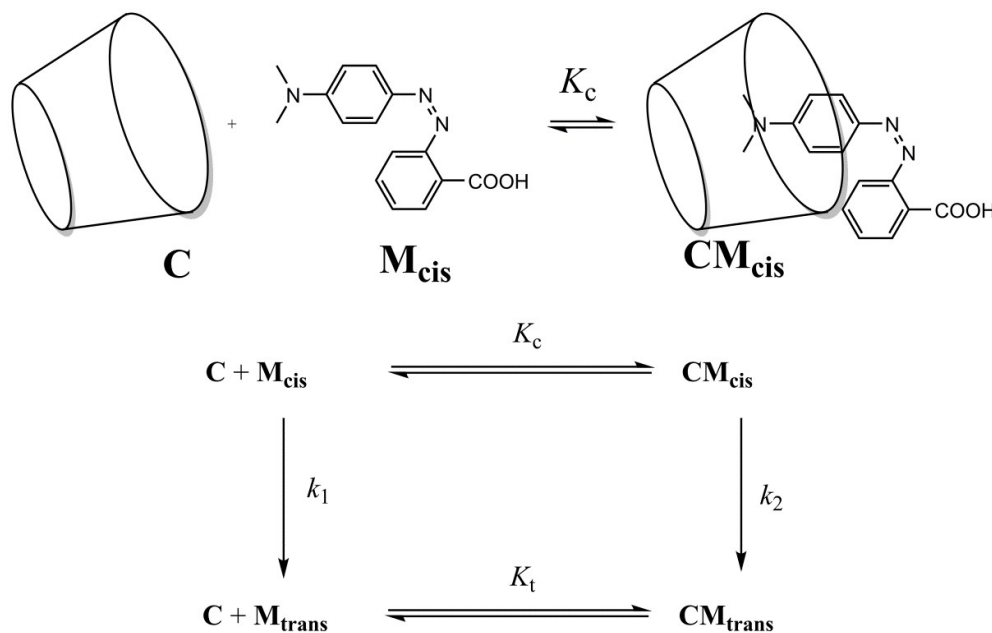
Útreikningar:

$$K_t =$$

Ákvörðun á jafnvægisfasta tengihvarfsins K_c

Í liðum 7 til 9 munt þú ákvarða jafnvægisfasta tengihvarfsins, K_c , út frá hraðamælingum. Jafnvægisfastinn K_c á við hvarfið sem lýsir myndun á innilokunarkomplex CM_{cis} úr M_{cis} . Ljósgeisla var beint á sýni sem innihélt eingöngu M_{trans} og myndaðist þá þekkt magn af M_{cis} , $[M_{cis}]_0$.

M_{cis} (frjáls eða í innilokunarkomplex) ísómerast þá varmafræðilega yfir í M_{trans} . Ef C er ekki til staðar mun ísómerunin fylgja fyrsta stigs hraðalögmáli, með hraðafasta k_1 . Öll efnajafnvægi sem snúa að komplexmyndun eru hraðari en þau hvörf sem snúa að ísómerun. Hraðafraðlegt yfirlit tilraunarinnar er á Mynd 4.



Mynd 4. Hraðafraðlegt yfirlit fyrir ísómeringu M_{cis} í viðurvist C

Hraðinn, r , á heildarupptöku M_{cis} (frjálsu og í komplex) er skilgreint sem

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Mælingar sýndu fram á að r fylgir fyrsta stigs hraðalögmáli með raunhraðafastann k_{obs}

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Sýndu fram á** að $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ og **skrifaðu** γ og δ sem fall af þekktum föstum..

Útleiðsla:

$$\gamma =$$

og

$$\delta =$$

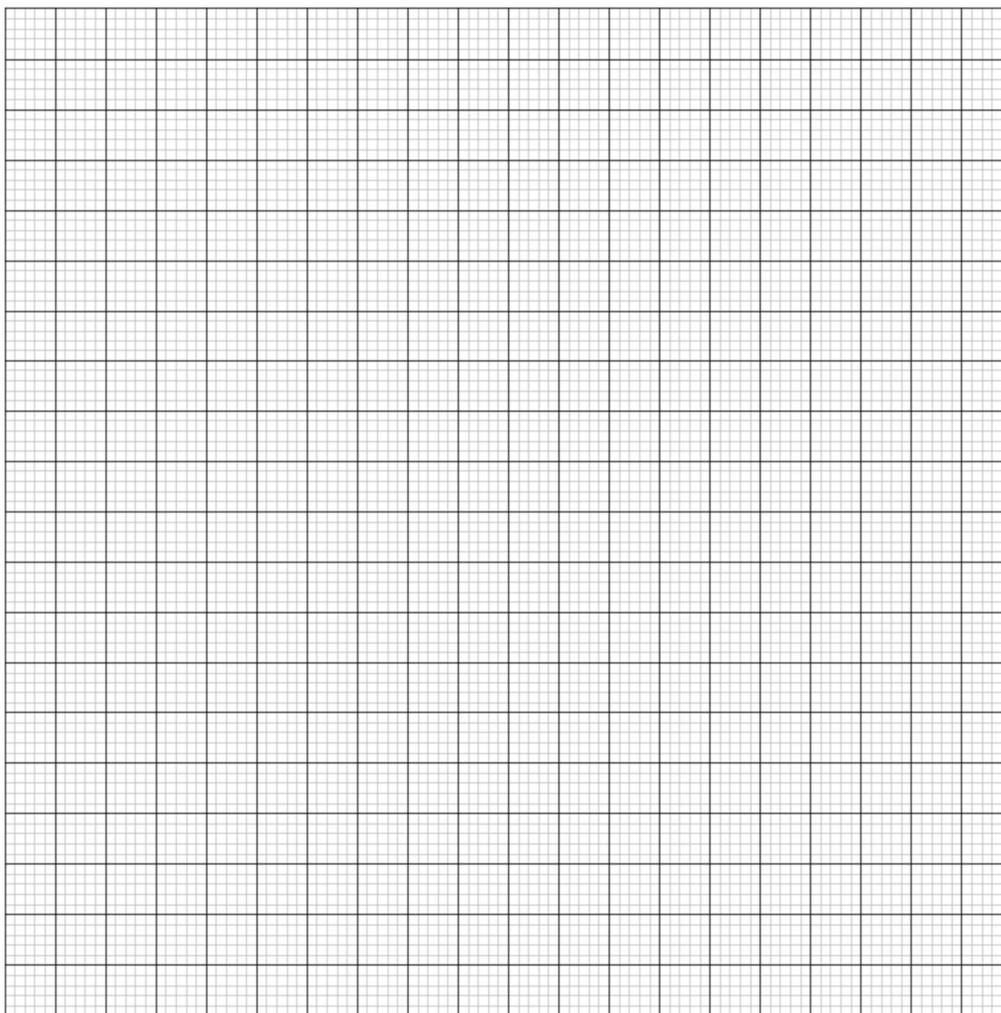
8. Við **hvaða** aðstæður má skrifa helmingunartímann $t_{1/2}$, sem svarar til k_{obs} , sem $t_{1/2} = \frac{\ln}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$ ef gefið er að $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. Hakaðu við eina eða fleiri aðstæður.
Rökstyddu svar þitt stærðfræðilega.

- ☐ Mjög hæg ísómerun á $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ inni í cyclodextrín
- ☐ Mjög hæg ísómerun á frjálsa formi $\mathbf{M}_{\text{cis}}$
- ☐ $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ er mjög stöðugt
- ☐ $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$ er mjög stöðugt

Útleiðsla:

9. Gerðu ráð fyrir að aðstæðan/aðstæðurnar í lið 8 sé/séu til staðar. **Ákvarðaðu** K_c með línulegri nálgun með því að nota gögnin hér að neðan. Þú mátt nota vasareikninn þinn eða teikna graf.

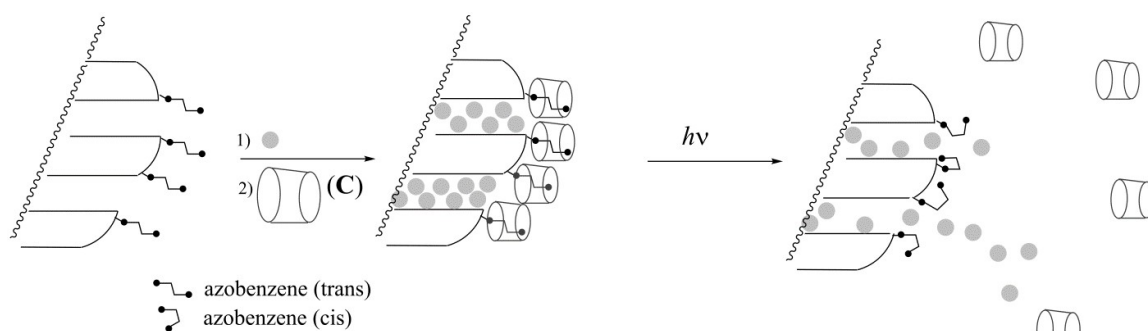
$[C]_0$ (mól L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mól L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Jafna línulegrar nálgunnar:

$$K_c =$$

Myndun nanóvéla



Mynd 5. Þegar ljósi er varpað á asóbensen-cyclódextrín innlokunarkomplex verður isómerun sem veldur aðskilnaði asóbensen-cyclodextrín og þá losnar litarefnið (gráir hringir) út.

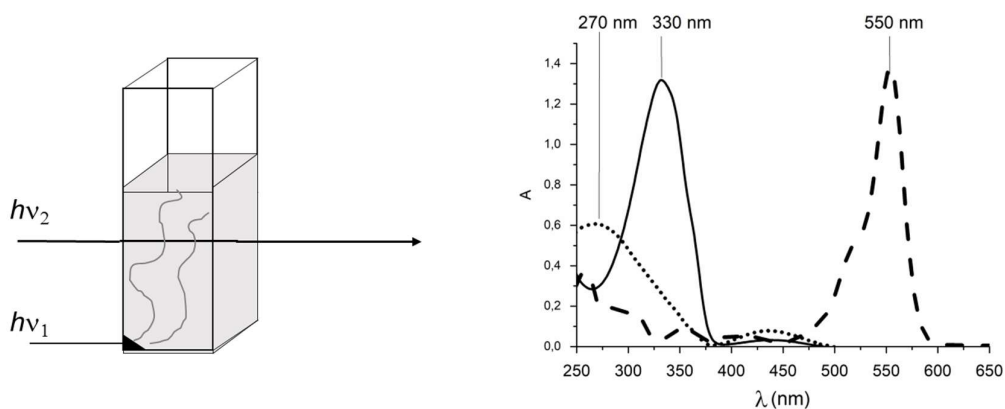
Annað asóbensen efnasaband (þar sem $K_c \ll K_t$), sem upphaflega hefur *trans* byggingu er fest á yfirborð kísil með samgildum tengjum (Mynd 5). Holurnar í kíslinum eru fylltar með litarefni (rhodamín B, gráu hringirnir á mynd 5). Þegar C er bætt úti myndast innlokunarkomplexar sem loka holunum og koma þannig í veg fyrir að litarefnið komist út.

10. **Veldu** þær aðstæður (aðeins einn kross) þar sem holurnar eru upphaflega lokaðar vegna viðurvistar C og litarefnið losnar út við geislun.

- ☐ $K_t \gg 1$
☐ $K_t \gg 1$ og $K_c \ll 1$
☐ $K_t / K_c \ll 1$
☐ $K_t \gg 1$ og $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Asóbensen-kísil dufti sem inniheldur litarefni er komið fyrir í einu horni kúvettu (Mynd 6) þannig að duftið getur ekki losnað út í lausnina. Ljósgeislum af bylgjulengd λ_1 er geislað á duftið og þá losnar

litarefnið úr holunum (Mynd 5). Til þess að fylgjast með losuninni er gleypni lausnarinnar mæld við bylgjulengd λ_2 .



Mynd 6. Vinstri: Uppsetning tilraunar þar sem fylgst er með losun litarefnis; Hægri: gleypniróf fyrir *trans*-asóbensen (heil lína), *cis*-asóbesen (punktalína) og rhodamín B (brotalína).

11. Ákvarðaðu λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. Ákvarðaðu λ_2 .

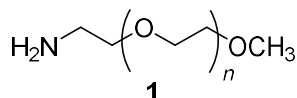
$\lambda_2 =$ nm

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6	Points	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8%	Score										

Dæmi T6: Greining á eiginleikum blokkar-samfjölíðu

Blokkar-samfjölíður, sem fást með því að tengja saman ólíkar fjölíður (blokkir), búa yfir einstökum eiginleikum. Má þar nefna að þær eru færar um að raða sér skipulega saman upp á eigin spýtur. Í þessu dæmi er könnuð efnasmíði og auðkenning á þannig stórsameindum.

Fyrsta blokkin

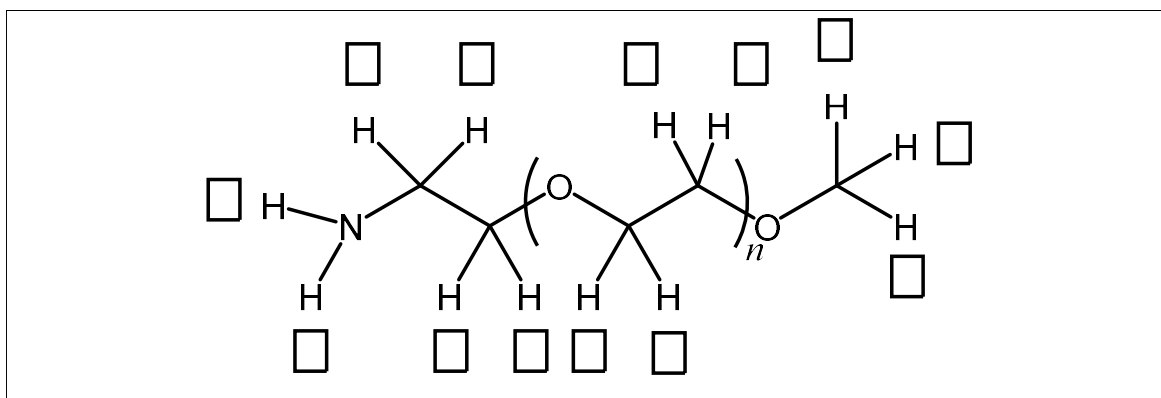


Í þessum fyrsta hluta skoðum við hina vatnsleysanlegu einsleitu fjölíðu (e. homopolymer) **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol). Í ^1H NMR rófi af **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) má finna eftirfarandi merki:

Vísir	δ (ppm)	Flatarmál topps
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Tafla 1. *í viðurvist D_2O hverfur merkið við 2,7 ppm.

1. **Merktu** samsvarandi ^1H NMR merki (a, b, c, d) úr töflu 1 við prótónurnar hér að neðan.



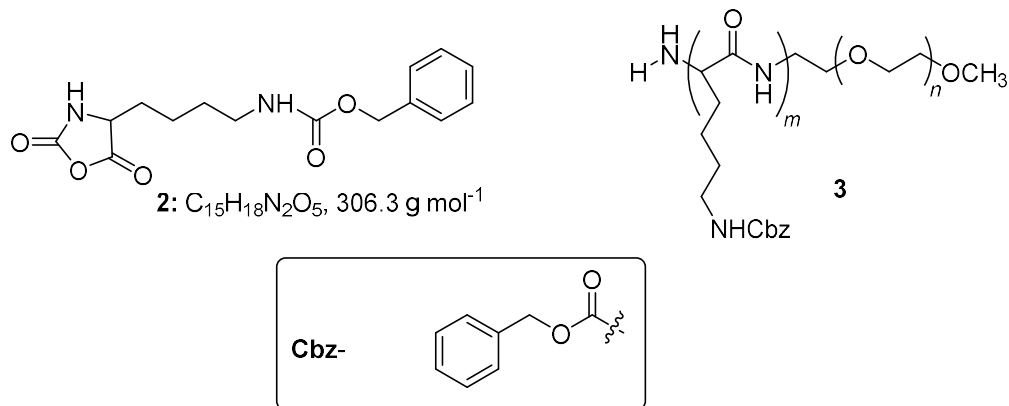
2. **Skrifaðu** meðaltals fjölíðunargráðu (e. average degree of polymerization), n , sem fall af bæði flatarmáli NMR toppsins fyrir endurteknu eininguna, $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$, og flatarmáli NMR toppsins fyrir metýl endahópinn, A_{OCH_3} . **Reiknaðu** n .

$$n =$$

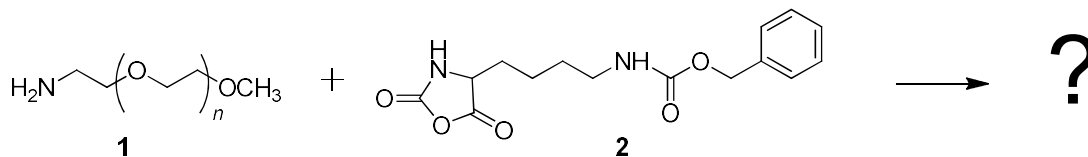
Ef þú gast ekki reiknað n , máttu nota gildið $n = 100$ það sem eftir er af þessu dæmi.

Tvíblokkar-samfjölliða

Efnasmíði seinni blokkarinnar í samfjölliðunni er framkvæmd með því að hvarfa **1** við **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride). Myndefnið er blokkar-samfjölliðan **3**.

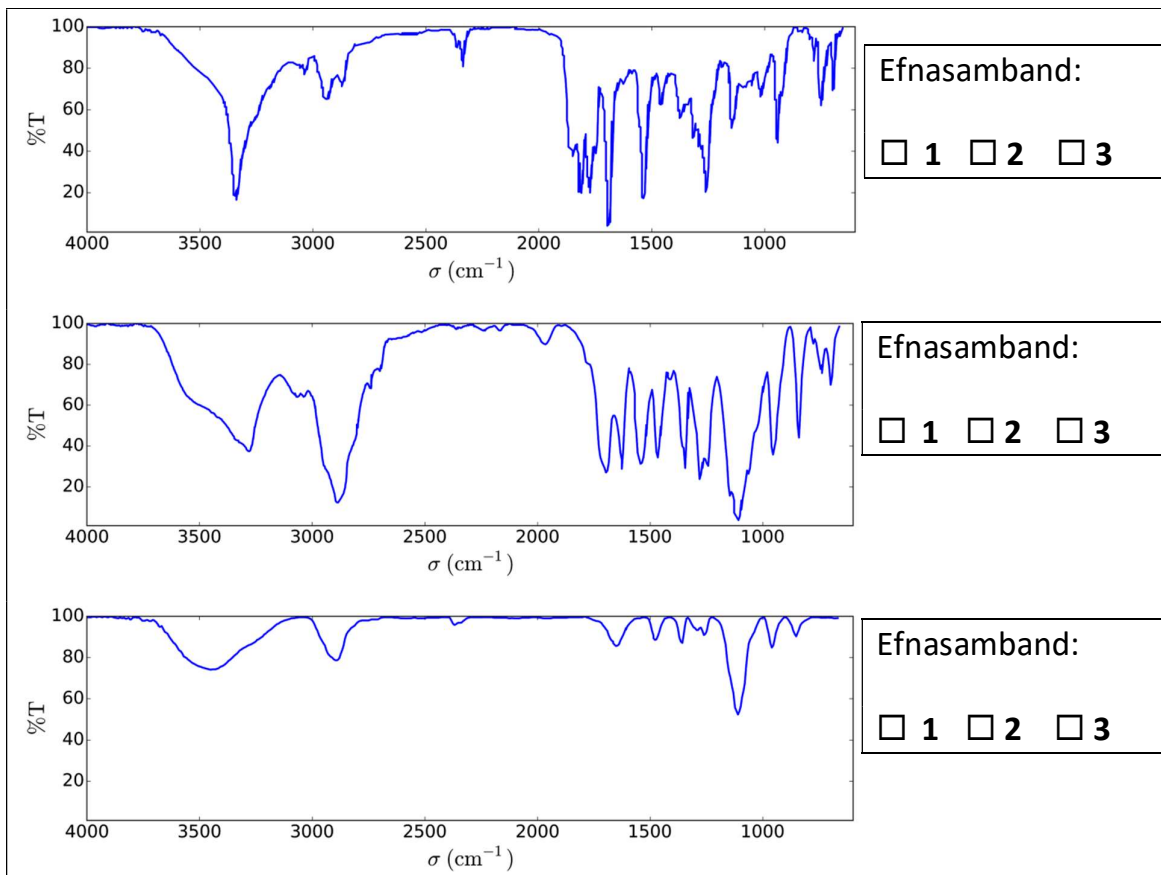


3. **Teiknaðu** milliefnið sem myndast í fyrsta skrefinu þegar **1** hvarfast við **2**. Seinna skref hvarfgangsins leiðir til myndunar á gas-sameind, **G**. **Teiknaðu** byggingu **G**.

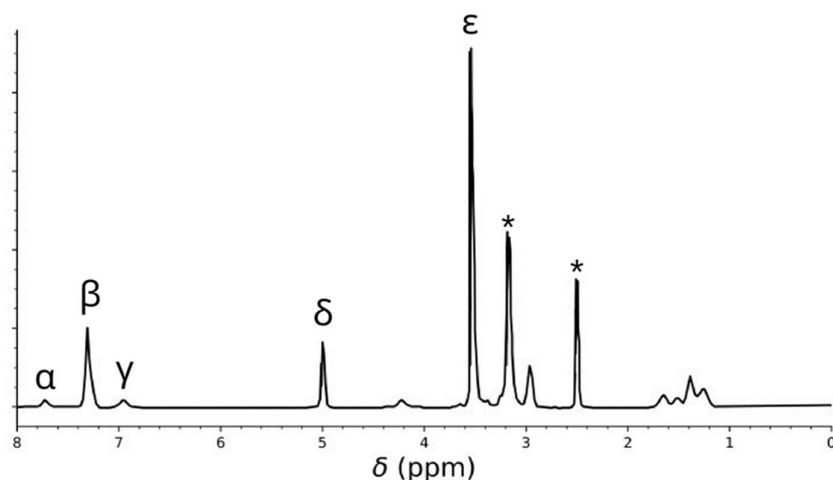


G:

4. Til að auðkenna efnasamböndin eru notaðar innrauðar mælingar (IR). Tengdu saman IR rófín þrjú við samsvarandi efnasamband, **1**, **2** og **3**. Hakaðu í rétt box.



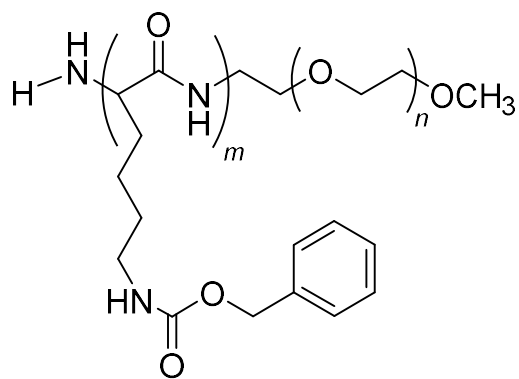
5. Mynd 1 sýnir ^1H NMR róf af samfjölliðu **3** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) og í Töflu 2 sjást flatarmál merktu toppanna. Notaðu sum eða öll NMR merkin til að reikna fjölda-meðaltals mólarmassa, M_n , þar sem n er svar þitt úr spurningu 2. Í svarreitnum skaltu draga hring um þau atóm fjölleiðunnar sem gefa NMR merkin sem þú notaðir við þína útreikninga, og merkja við hvern hring með viðeigandi tákni (α , β ...)



Tafla 2

Toppur	Flatarmál
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

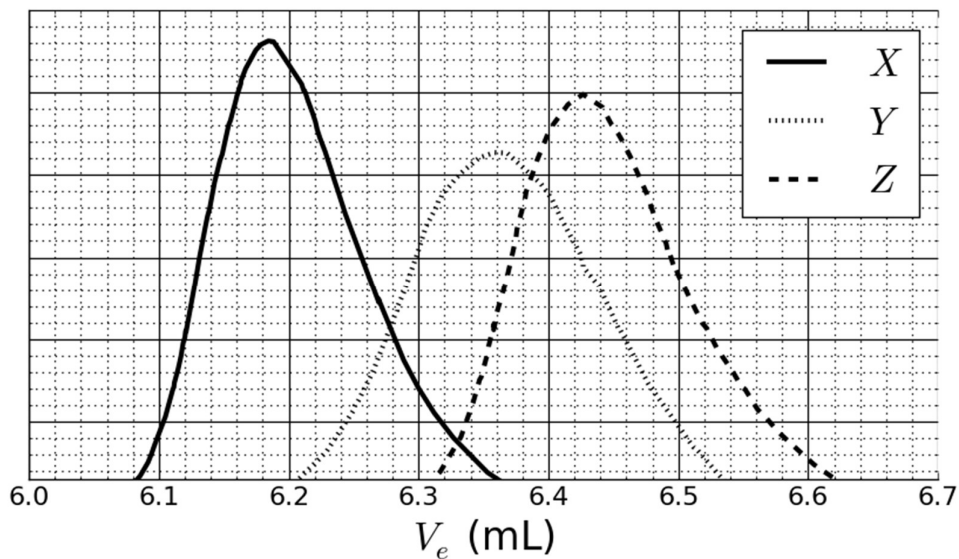
Mynd 1. Merki merkt með * svara til leysis og vatns



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Skrifaðu svar þitt með tveimur aukastöfum

Þegar **1** var hvarfað við **2** við 40°C, fékkst samfjölíðan **3a** eftir 20 klst, **3b** eftir 25 klst og **3c** eftir 30 klst. Niðurstöður á stærðarháðri aðskiljun (size-exclusion chromatography, SEC) efnanna er birt á Mynd 2.

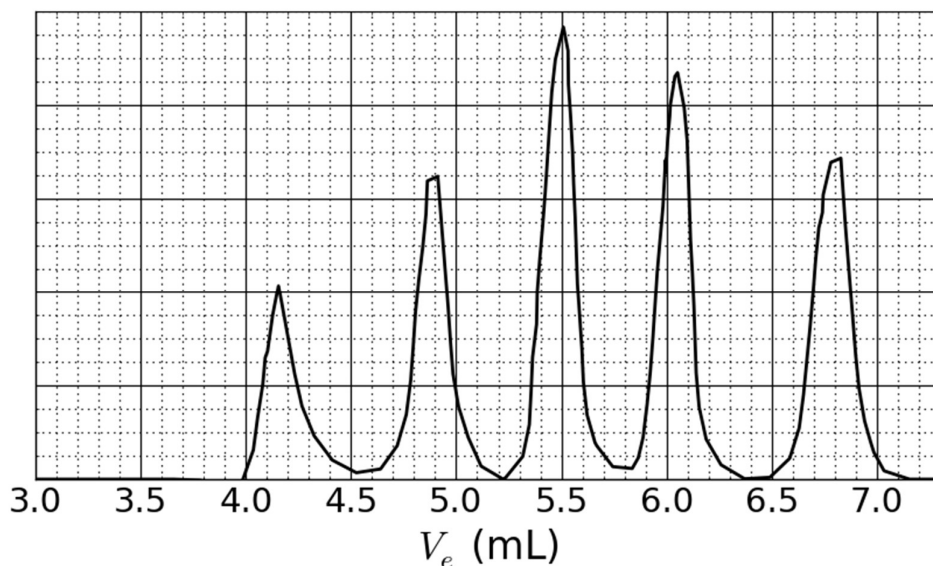


Mynd 2. SEC skiljurit af **3a**, **3b** og **3c** sem fall af rúmmáli ferðafasa (elution volume), V_e .

6. **Tengdu** saman merkin úr mynd 2 við samfjölíðurnar **3a**, **3b** og **3c**. Hakaðu í rétt box.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

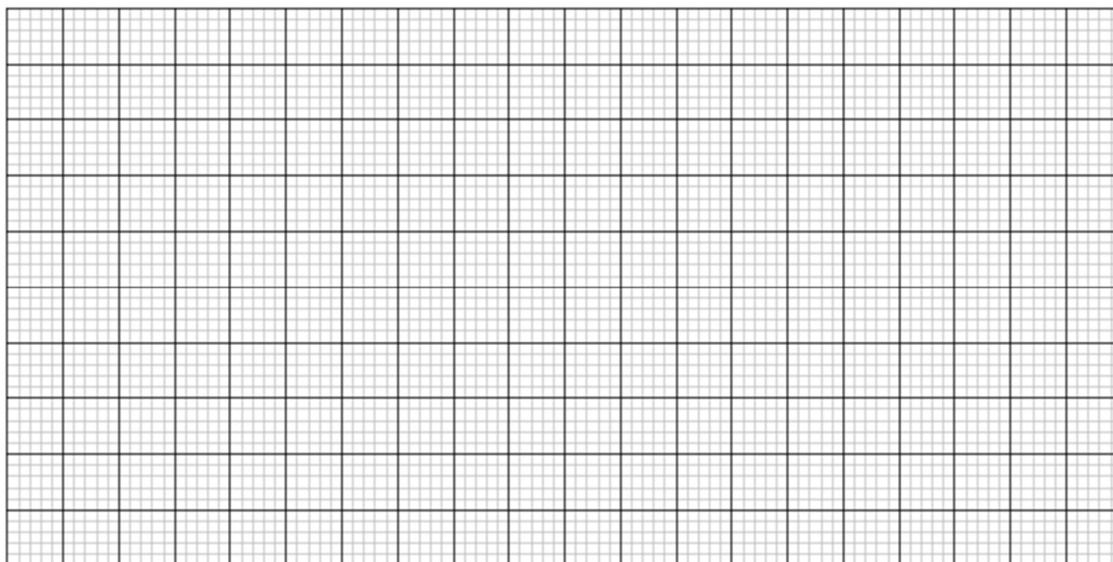
Til að staðla skiljuritið var mæld blanda af fjölleiðum með þekkta massa (3, 30, 130, 700 og 7000 kg mól⁻¹) (Mynd 3). Logrinn af mólmassa sem fall af rúmmáli ferðafasa, V_e , gefur línulegt fall.



Mynd 3. SEC skiljurit af staðalblöndunni.

7. Byggt á SEC skiljuritunum á myndum 2 og 3, ákvarðaðu V_e þeirrar fjölleiðu sem svarar til kúrfu X. Notaðu niðurstöðuna til að meta fjölleiðunargráðu (e. degree of polymerization), m , seinni blokkarinnar. Sýndu útreikninga þína nákvæmlega, annaðhvort með því að reikna eða setja upp graf.

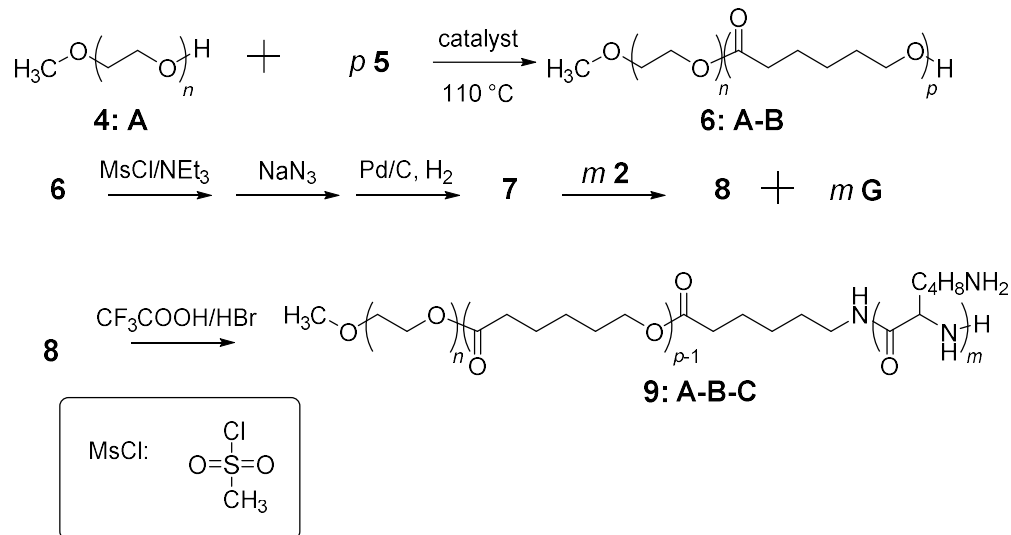
$V_e =$ mL



$$m =$$

Efnasmíði þríblokka-samfjölliðu

Hægt er að smíða þríblokka-samfjölliðu **9** með því að nota einliðu **5** til að bæta við miðjublokk, **B**.



8. **Teiknaðu** efnabyggingu **5**, **7** og **8**.

5 (eingöngu **6:A-B** myndast við hvarfið)

7 (gas myndast í lokaskrefinu)

8

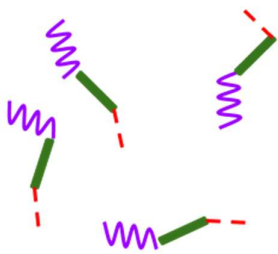
9. Fitusæknar blokkar-samfjölliður, eins og **9: A-B-C**, eru notaðar í læknisfræði því þær safnast sjálfkrafa saman til að mynda fitukirni í vatni (pH = 7). Þannig eru þær nothæfar sem lyfjaberar. **Tengdu saman** hverja blokk við þann eiginleika sem hún býr yfir (hakaðu). **Teiknaðu** svo skema af fitukirni sem inniheldur aðeins 4 fjölleiður.

A:	☐ vatnsfælið	☐ vatnssækið
B:	☐ vatnsfælið	☐ vatnssækið
C:	☐ vatnsfælið	☐ vatnssækið

A 

B 

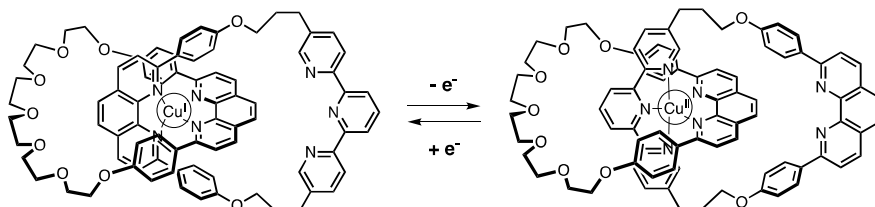
C 


⇌

Dæmi T7: Hringhreyfing í [2]catenane

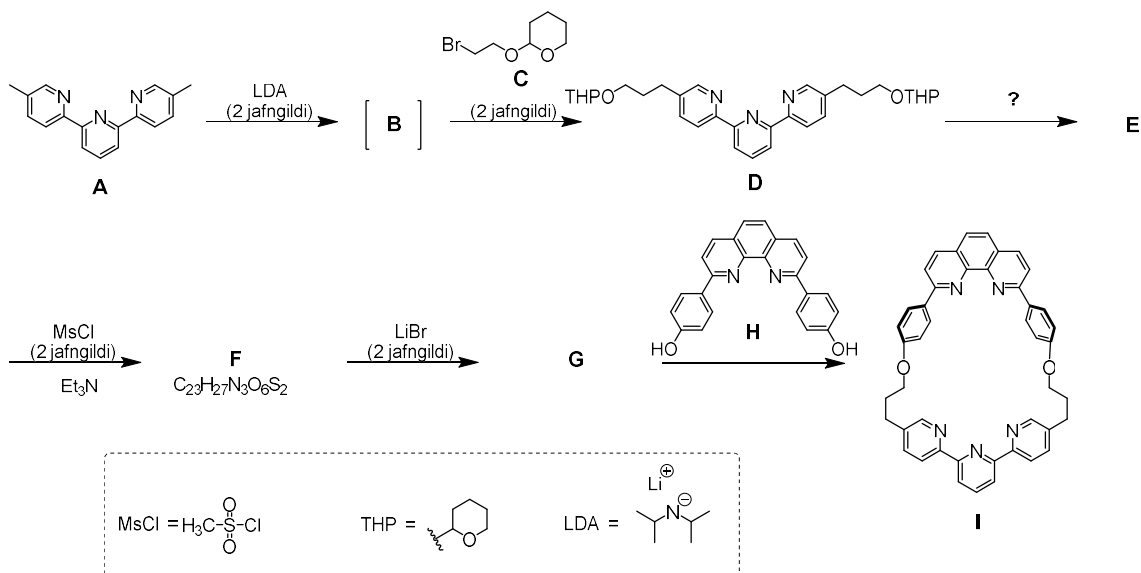
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Score												

Nóbelsverðlaunin í efnafræði árið 2016 voru veitt J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart og B. L. Feringa fyrir hönnun og efnasmíði á sameindavélum. Dæmi um slíka vél er [2]catenane, sameind sem samanstendur af tveimur hringjum sem kræktir eru saman. Í þessu kerfi inniheldur annar stórhringurinn phenanthroline tengil (tvítenntur) og hinn hringurinn inniheldur tvo tengla: phenanthroline og terpyridine (þrítenntur). Koparjón er tengd einum tengli frá hvorum stórhring. Tvær stellingar eru mögulegar (Mynd 1) og fara þær eftir oxunarástandi kopars (+I eða +II).



Mynd 1. Fjöl-stöðugleiki hrings í [2]catenane

Efnasmíði stórhingsins er eftirfarandi:



1. **Teiknaðu** byggingu **B**.

B

2. Teiknaðu byggingar **E**, **F** og **G**.**E****F****G**3. Hvaða hvarfskilyrði (eitt eða fleiri) henta best til að mynda **E** úr **D**?

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. Í þessari efnasmíði er MsCl notað til að mynda:

- ☐ farhóp
- ☐ verndarhóp
- ☐ afvirkjandi hóp
- ☐ stýrandi hóp

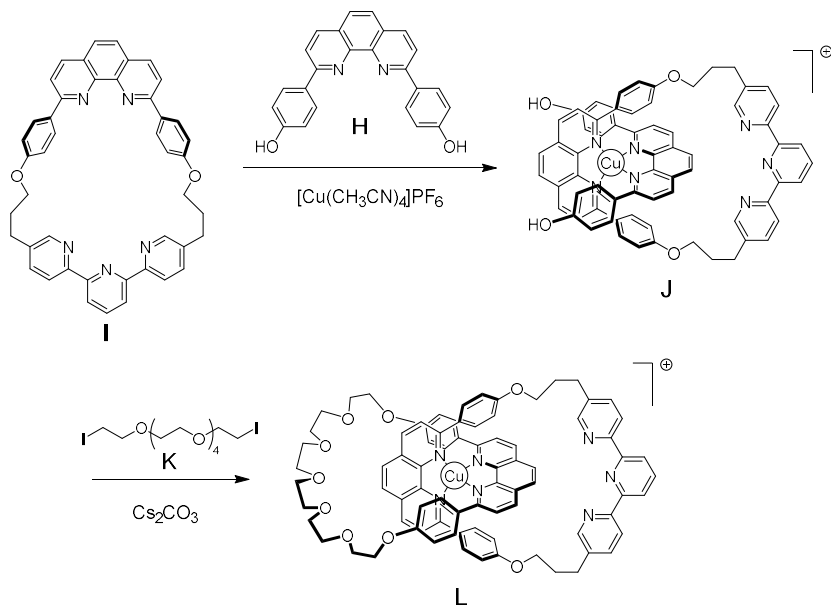
5. **G** fæst við hvarfið milli **F** og LiBr í asetóni. Þetta efnahvarf er

- ☐ rafsækið arómatískt skiptihvarf
☐ kjarnsækið arómatískt skiptihvarf
☐ S_N1
☐ S_N2

6. **Teiknaðu** virkjunarástand hraðatakmarkandi skrefsins í hvarfi **F** → **G** og láttu rúmfræði koma fram. Þú þarft bara að sýna eina hvarfstöð og getur táknað aðalkeðjuna með –R.

Virkjunarástand:

Við efnasmíði [2]catenane **L** er notast við mótunarbrellu sem felst í myndun koparkomplex



7. **Skrifaðu** rafeindaskipan Cu(0) í grunnástandi. Tilgreindu oxunarástand Cu í komplex **J** og skrifaðu rafeindaskipan Cu í **J**, væri jónin ótengd.

Rafeindaskipan Cu(0):

Oxunarástand Cu í **J**:

Rafeindaskipan Cu í **J**:

8. **Hver er** rúmfræði koparjónarinnar í **L**? Gerðu ráð fyrir fullkominni (ideal) rúmfræði tenglanna um koparmiðjuna. **Teiknaðu** orkuþrep d-svigrúmanna út frá kristalsviðskeningunni og **fylltu inn** á svigrúmaritið. **Hvert er** gildið á hámarksspuna (S) þessa komplex?

Rúmfræði um Cu í **L** er:

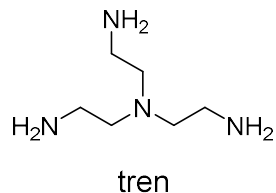
- ☐ Áttflötungslaga (octahedral)
☐ Fjórflötungslaga (tetrahedral)
☐ Ferhyrnt flatt (square planar)
☐ Þrístrendur tvípyramídi (trigonal bipyramid)

Skipting (splitting) d svigrúma, innfyllt:

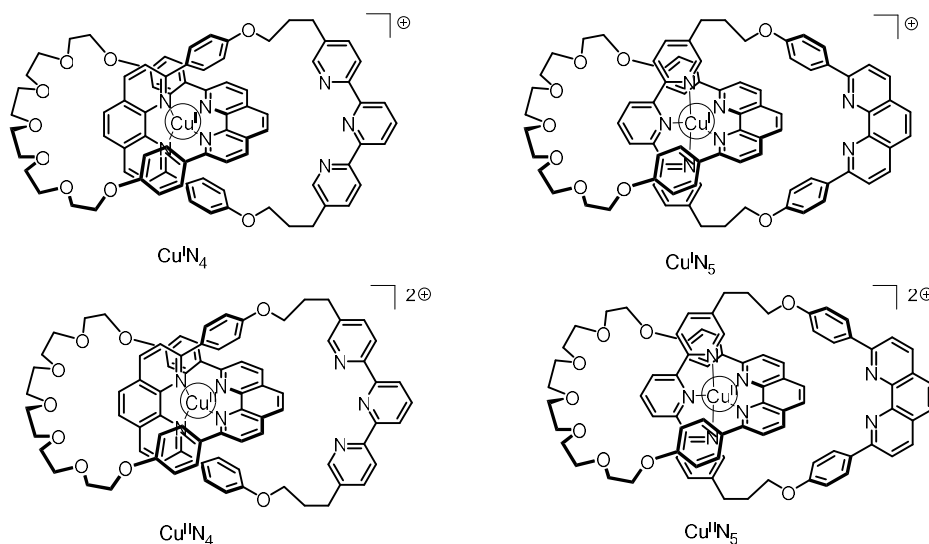
$S =$

9. Hvert (eitt eða fleiri) eftirtalinna efnasambanda er hægt að nota til að fjarlægja koparjónina í **L**, svo að [2]catenane verði ótengt?

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



Koparjóninn í [2]catenane **L** getur haft tvö oxunarástönd. Sé jónin (+I) er hún fjórtengd, en sé hún (+II) er hún fimmtengd.



Mynd 2. Ástönd [2]catenane **L**

Hægt er að álykta stöðugleika Cu(I) komplexa út frá samanburði á rafeindaskipan eðallofttegunda.

10. **Fylltu** inn í eyðurnar með tölu eða X:

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ komplex hefur ... rafeindir umhverfis miðjumálminn

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ komplex hefur ... rafeindir umhverfis miðjumálminn

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ komplex er ☐ stöðugri / ☐ óstöðugri en $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ komplex

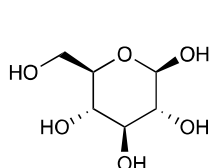
11. **Fylltu inn** í heillínuboxin með nöfnum komplexanna úr mynd 2 og til að kerfið sé rafefnafræðilega stílt skaltu fylla inn í brotalínuboxin með táknum (snúningur), $+e^-$ eða $-e^-$

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	→	
↑		↓
	←	

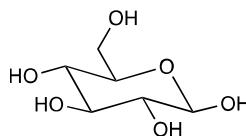
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Score																

Dæmi T8: Greining og efnasmíði inósítóls

Í þessu dæmi eru hugtökin “prívíddarbygging” og “fjarvíddarformúla” fyrir β -glúkósa skilgreind á eftirfarandi hátt:



prívíddarbygging

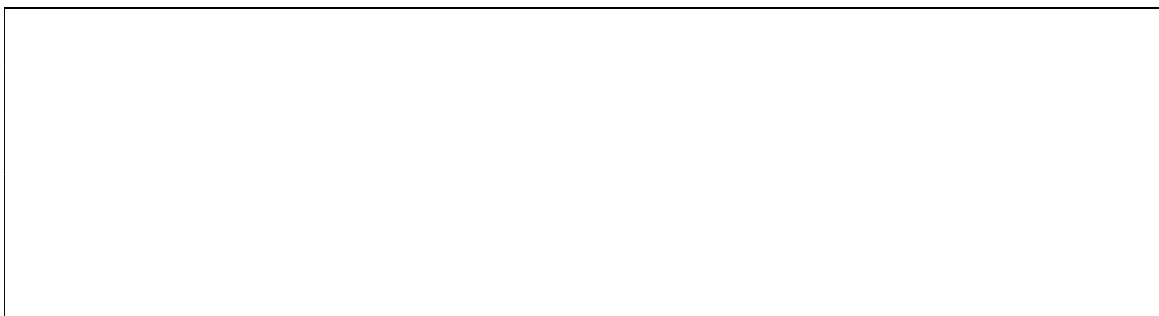


fjarvíddarformúla

Inósítól eru cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexól. Sumir þessara 6-kolefnahringja, sér í lagi *myo*-inósítól, koma við sögu í mörgum líffræðilegum ferlum.

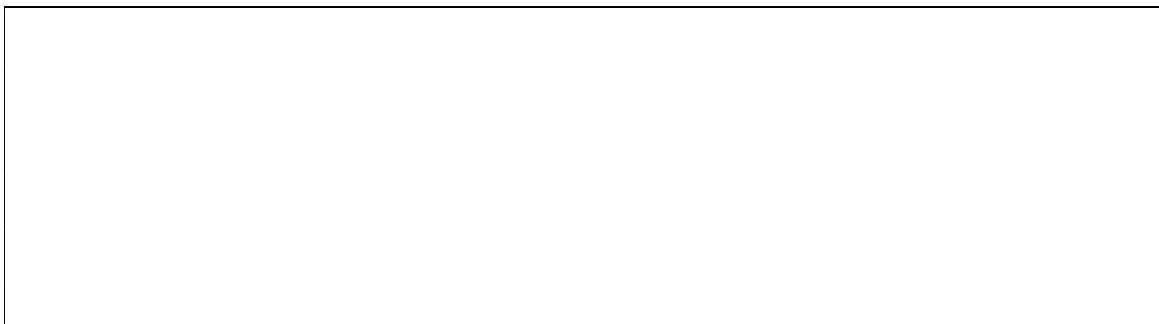
Bygging *myo*-inósítóls

1. **Teiknaðu** efnabyggingu inósítóls, án þess að sýna nokkra rúmeftirfarandi.

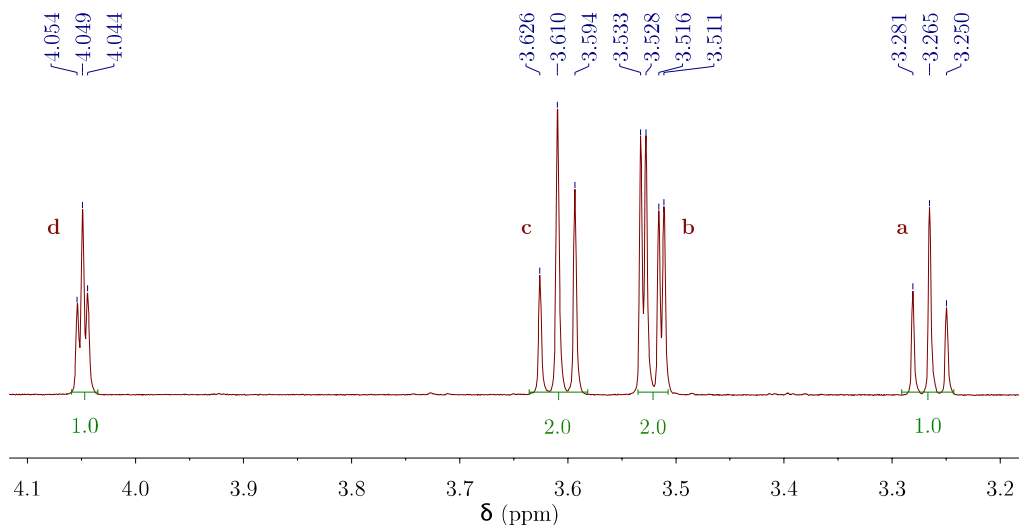


Þessi flokkur sameinda inniheldur 9 ólíkar rúmhverfur, þar á meðal handhverfur.

2. **Teiknaðu** prívíddarbyggingar allra rúmhverfa sem eru ljósvirkar.



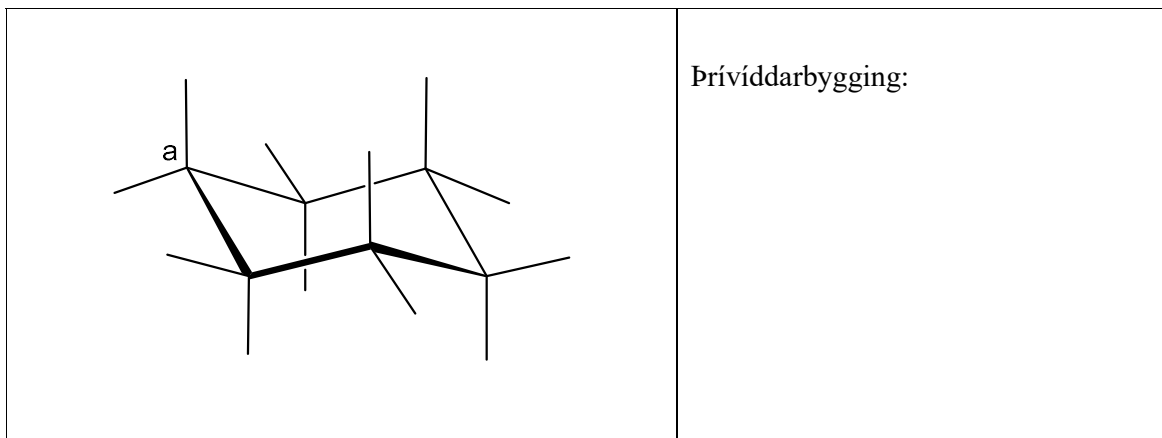
Bygging eins ákveðins inósítóls, *myo*-isótínóls, verður skoðuð hér. Aðeins eitt stólform þess er ríkjandi og byggingu þess má ráða út frá ^1H NMR rófi þess. Rófið hér að neðan var tekið við 600 MHz í D_2O . Engin önnur merki frá þessu efnasambandi sást í rófinu. Heildin eru tilgreind undir hverju merki í rófinu.



3. **Hver** er sameindaformúla afleiðunnar af *myo*-isótínóli? Afleiðan er hið ríkjandi efnasamband í sýninu og sameindaformúla hennar á að vera í samræmi við fjölda prótóna sem sjást í ^1H NMR rófinu.

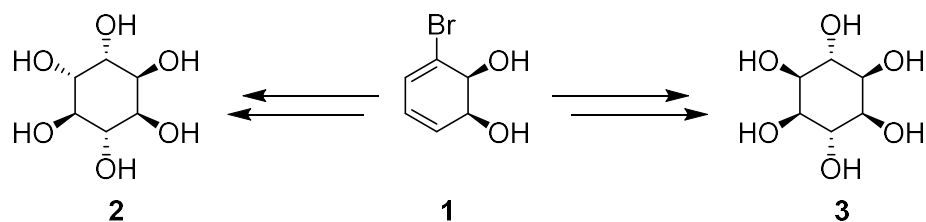
4. Notfærðu þér fjölda merkja í rófinu ásamt heildi þeirra til að **tilgreina** fjölda samhverfuplana í sameindinni.

5. **Ljúktu við** eftirfarandi fjarvídarteikningu af stöðugustu stellingu *myo*-inósítóls. Merktu svo hvert vetni með viðeigandi bókstaf (**a**, **b**, **c** eða **d**) í samræmi við NMR rófið að ofan. Róteind **a** þarf að vera á kolefni **a** á myndinni. **Teiknaðu** þrívíddarbyggingu efnisins.



Efnasmiði inósítóls

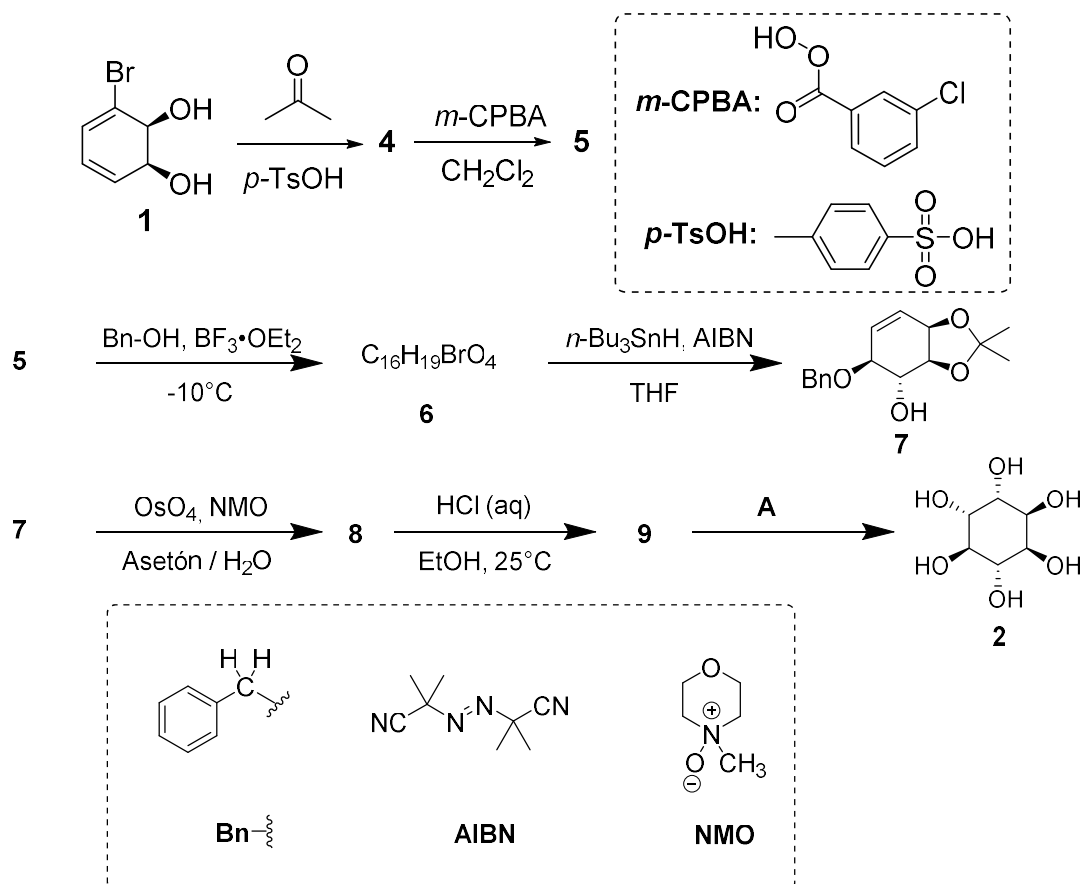
Í læknávisindum er gagnlegt að smíða inósítól fosföt á stórum skala. Hér munum við kanna efnasmiði inósítóls **2** úr brómódíóli **1**.



6. **Hver** eru tengsl **2** og **3**?

- ☐ handhverfur (enantiomers)
☐ epimerur (epimers)
☐ fjöhlhverfur (diastereomers)
☐ atrópíóísómerur (atropoisomers)

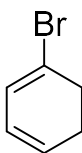
Inósítól **2** má smíða úr efnasambandi **1** í 7 skrefum:



7. **Teiknaðu** þríviddarbyggingu **4**.

4

8. Efnahvarfið sem leiðir til myndunar á **5** á sér stað á því tvítengi sem hefur mesta rafeindaþéttleikann. Hér að neðan er sýnd bygging 1-brómó-1,3-cyclohexadíen, sem er hluti af byggingu **4**. **Dragðu** hring um það tvítengi sem hefur meiri rafeindaþéttleika. Teiknaðu aðrar myndir af efninu þar sem þú **gerir** grein fyrir öllum rafeindaáhrifum sem skapast af bróminu.



9. **Teiknaðu** þríviddarbyggingu aðalfjölhverfunnar (major diastereomer) **5**.

5

10. **Hver** er heildarfjöldi rúmhverfa af **5**, sem mögulegt er að fá úr þessari efnasmíði, ef byrjað er með handhverfuhreint efnasamband **1**?

11. Í skrefi **5** $\rightarrow$ **6** myndast annað myndefni með sömu efnaformúlu, táknað **6'**. **Teiknaðu** þrívíddarbyggingu **6** og **6'**.

6	6'
----------	-----------

12. **Teiknaðu** þrívíddarbyggingu aðalfjöhverfanna **8** og **9**.

8	9
----------	----------

13. **Hver** eru rétt hvarfskilyrði **A** (eitt eða fleiri) til myndunar á **2**?

- | |
|--|
| ☐ H_2 , Pd/C
☐ K_2CO_3 , HF
☐ HCOOH, H_2O
☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ |
|--|

14. Ef brómið væri ekki til staðar í efnasambandi **1** fengist, auk **2**, önnur rúmhverfa. Gerum ráð fyrir að rúmwendni (stereoselectivity) efnahvarfa við efnasmíðina haldist óbreytt og jafngildi hvarfefna sé ávallt sú sama og við efnasmíði **2**. **Teiknaðu** þrívíddarbyggingu af hinni rúmhverfunni sem fengist úr hvarfinu og **tilgreindu** tengsl hennar við **2**.

-
- ☐ handhverfur (enantiomers)
 - ☐ epimerur (epimers)
 - ☐ fjölhverfur (diastereoisomers)
 - ☐ atrópóísómerur (atropoisomers)

15. **Hakaðu** við það/þau skref í efnasmíði **2** úr **1**, þar sem verndar- eða stýrihópar eru fjarlægðir.

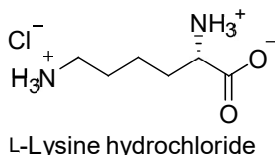
- ☐ **1** → **4**
 - ☐ **4** → **5**
 - ☐ **5** → **6**
 - ☐ **6** → **7**
 - ☐ **7** → **8**
 - ☐ **8** → **9**
 - ☐ **9** → **2**

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9 7%	Points	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Score														

Dæmi T9: Efnasmíði levobupivacaine

Hluti I.

Staðeðyfilyfið bupivacaine (markaðsett sem Marcaine) er á lista Alþjóðaheilbrigðisstofnunar (WHO) yfir nauðsynleg lyf. Lyfið er rasemísk blanda, en nýlega var sýnt fram á að levobupivacaine, sem er önnur handhverfan af bupivacaine, hefur minni skaðleg áhrif á hjartað en hin handhverfan og er því öruggari en rasemíska blanda lyfsins. Levobupivacaine má smíða úr náttúrulegu aminosýrunni L-lysine.



1. **Hver** er raunskipan hendnimiðjunnar í L-lysine hydrochloride? Rökstyddu svar þitt með því að raða tengihópunum eftir forgangi.

Raunskipan: ☐ R ☐ S	Forgangur 1 > 2 > 3 > 4:
---	---

2. Forskeytið L í L-lysine vísar í afstöðuskipan (relative configuration). **Hakaðu** við allar réttar staðhæfingar:

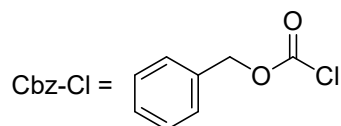
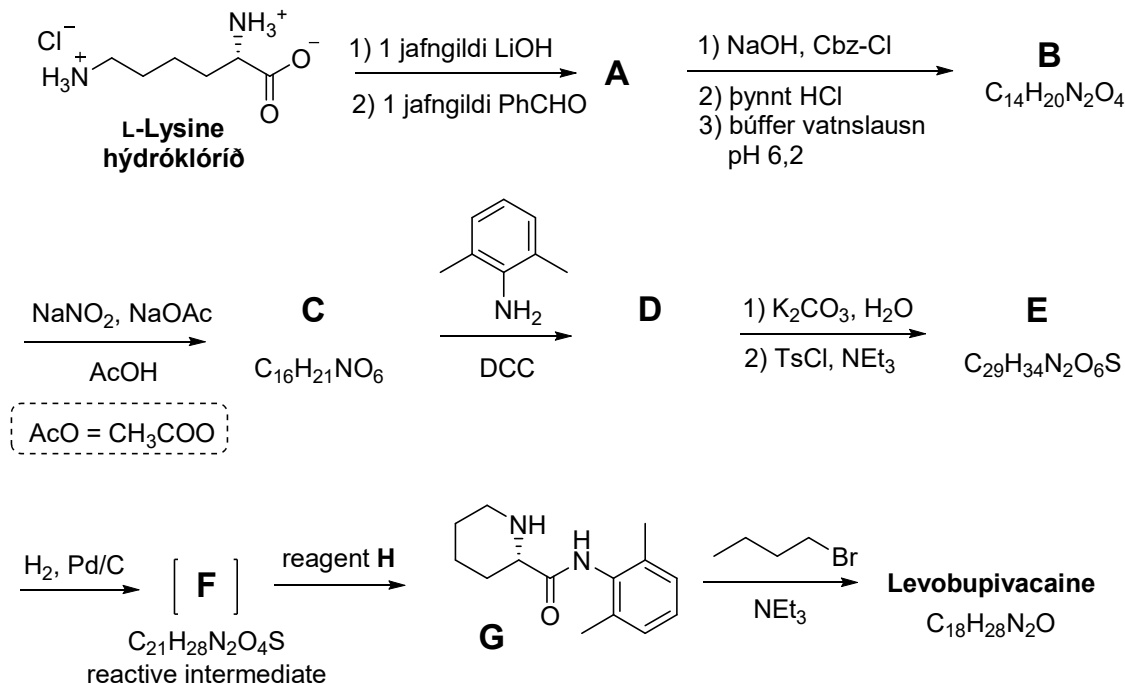
☐ Allar náttúrulegar L-aminósýrur snúa skautunarfleti ljóss til vinstri (levorotatory) ☐ Náttúrulegar L-aminósýrur geta ýmist snúið skautunarfleti ljóss til vinstri (levorotatory) eða hægri (dextrorotatory) ☐ Allar náttúrulegar L-aminósýrur eru (S) ☐ Allar náttúrulegar L-aminósýrur eru (R)

Oft viljum við aðeins hvarfa annan aminóhópinn í L-lysine. Cu^{2+} salt með yfirmagni af hýdroxíði í vatnslausn þjónar þeim tilgangi að vernda valkvætt hvarfgirni annars aminóhópsins. Eftir að komplexinn hefur myndast er aðeins ótengdi NH_2 hópurinn fær um að hvarfast.

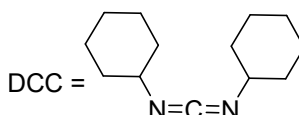
3. Gerðu ráð fyrir að L-lysine sé tvítenntur tengill og að tvær L-lysine sameindir tengjast einni Cu^{2+} jón í viðurvist hýdroxíðs í vatnslausn. **Teiknaðu** byggingu þessa komplex.

Komplex

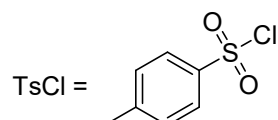
Við efnaðmiði levobupivacaine, sem sýnd er hér að neðan, hvarfast sami amínóhópurinn og áður jafnvel þótt Cu^{2+} salt sé ekki til staðar.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

Héðan í frá geturðu notað styttingarnar sem eru kynntar í skemanu hér að ofan.

4. **Teiknaðu** byggingu efnaðbands **A**, þar sem fram kemur viðeigandi rúmeðnafræði.

A

5. Umbreyting L-lysine í **A** er (**hakaðu** í rétt svar/svör):

- ☐ handhverfuvalvant (enantioselective) hvarf
☐ handhverfuvalvíst (enantiospecific) hvarf
☐ staðvant (regioselective) hvarf

6. **Teiknaðu** byggingu efnasambanda **B–F**, þar sem fram kemur viðeigandi rúmeftafræði.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Hvert er hlutverk DCC í umbreytingunni **C** → **D**?

- ☐ Verndarhópur amínóhópsins
☐ Verndarhópur hýdroxýhópsins
☐ Efnahvati fyrir myndun amíðtengis

8. TsCl er notað við efnasmíðina til að gera hvað kleift?

- ☐ Kjarnsækið skiptihvarf amínóhóps
☐ Rafsækið skiptihvarf amínóhóps
☐ Kjarnsækið skiptihvarf hýdroxýhóps
☐ Rafsækið skiptihvarf hýdroxýhóps

9. **Merktu** við alla möguleika sem hægt er að nota sem hvarfefni (reagent) **H**.

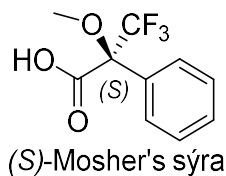
☐ þynnt HCl	☐ Zn/HCl
☐ K ₂ CO ₃	☐ H ₂ SO ₄
☐ þynnt KMnO ₄	☐ þynnt NaOH
☐ SOCl ₂	☐ PCl ₅

10. **Teiknaðu** byggingu levobupivacaine, þar sem fram kemur viðeigandi rúmeftafræði.

Levobupivacaine C₁₈H₂₈N₂O

Hluti II.

Efnasmíði levobupivacaine krefst þess að notað sé handhverfuhreint L-lysine. Til að staðfesta handverfuhreinleika aminosýra er þeim gjarnan umbreytt í amín með því að nota Mosher's sýru. Hér að neðan er sýnd bygging (S) handhverfu hennar.



11. **Teiknaðu** byggingu amíðsins sem myndast þegar α-amínóhópur L-lysine er hvarfaður við (S)-Mosher's sýru. Sýndu greinilega rúmeftafræði beggja hendnismiðja.

12. **Hversu mörg myndefni** myndast úr hvarfi rasemískrar blöndu af lysine við (*S*)-Mosher's sýru? (Mundu að eingöngu α -amínóhópurinn á lysine hvarfast.)

- ☐ Tvær fjölhverfur (diastereoisomers)
- ☐ Fjórar fjölhverfur (diastereoisomers)
- ☐ Rasemísk blanda tveggja handhverfa (enantiomers)
- ☐ Fjögur efnasambönd: Tvær handhverfur og tvær fjölhverfur

13. **Hvaða** aðferð/-ir er hægt að nota til að ákvarða magnbundið handhverfuhreinleika lysine eftir hvarf þess við (*S*)-Mosher's sýru?

- ☐ NMR litrófsmæling
- ☐ Vökvaskiljun (liquid chromatography)
- ☐ Massagreining
- ☐ UV-vis ljósgleypnimæling