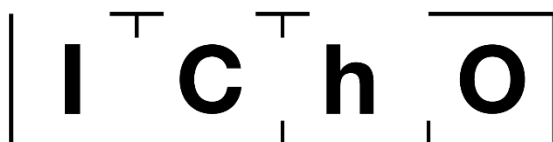


# TEORETISKT PROV



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

Making science together!

2019-07-26



|                                                                                                                                                               |                                                               |                                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><small>Liberté • Égalité • Fraternité<br/>RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</small> | MINISTÈRE<br>DE L'ÉDUCATION<br>NATIONALE ET<br>DE LA JEUNESSE | MINISTÈRE<br>DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,<br>DE LA RECHERCHE<br>ET DE L'INNOVATION |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|

## Allmänna instruktioner

- Detta teoretiska prov består av 61 sidor.
- Du får börja skriva så fort startsignalen är given.
- Du har 5 timmar på dig att slutföra provet.
- Alla resultat och svar måste skrivas tydligt med en kulspetspenna i respektive ruta. Svar som skrivs utanför rutorna kommer inte att poängsättas.
- Om du behöver kladdpapper så använder du baksidan av provsidorna. Det som står utanför rutorna kommer inte att beaktas eller poängsättas.
- Använd bara den penna och den miniräknare som du blivit tilldelad.
- Den officiella engelska versionen är tillgänglig på begäran och får bara användas för klargörande av otydligheter i den svenska översättningen.
- Om du behöver lämna provsalen (för att gå på toaletten eller för att äta), vinka med motsvarande IChO kort. En provvakt kommer att följa med dig.
- Om du vill ändra ditt svar på en flervalsfråga ska du fylla i rutan helt och hållet och sedan rita en tom ruta bredvid.
- Provledaren kommer att tala om när det återstår 30 minuter till STOPP-signalen.
- Du måste sluta arbeta så fort STOPP-signalen ges. Om du fortfarande skriver en halv minut eller senare efter att signalen getts, kommer du att få noll poäng på det teoretiska provet.
- När STOPP-signalen har getts, lägger du ditt provhäfte i provkuvertet. Därefter förblir du sittande. Provledaren kommer sedan och förseglar och samlar in kuvertet.

**LYCKA TILL!**

## Innehållsförteckning

This theoretical exam is composed of 9 independent problems, as follows. Their relative weight is indicated in parenthesis.

|                                                          |      |
|----------------------------------------------------------|------|
| Problem T1: Infinite well and butadiene                  | (6%) |
| Problem T2: Hydrogen production by water-splitting       | (7%) |
| Problem T3: About silver chloride                        | (5%) |
| Problem T4: From black powder to the discovery of iodine | (7%) |
| Problem T5: Complexes for the formation of nanomachines  | (8%) |
| Problem T6: Characterization of a block-copolymer        | (8%) |
| Problem T7: Ring motion in a [2]catenane                 | (6%) |
| Problem T8: Identification and synthesis of inositols    | (6%) |
| Problem T9: Synthesis of levobupivacaine                 | (7%) |

## Konstanter och formler

I dessa uppgifter antar vi att aktiviteten för alla partiklar i vattenlösning kan approximeras med sina respektive koncentrationer i mol/dm<sup>3</sup>. För att förenkla former och uttryck är standardkoncentrationen  $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$  utelämnad.

Avogadro's konstant:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Allmänna gaskonstanten:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Standardtrycket:

$$p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Atmosfärstryck:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Noll på Celsiusskalan:

$$273,15 \text{ K}$$

Faradays konstant:

$$F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

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

Kilowattimme:

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Plancks konstant:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Ljushastigheten i vakuum:

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Elementarladdningen:

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elektrisk effekt:

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

Verkningsgrad ("Power efficiency"):

$$\eta = P_{\text{erhållen}} / P_{\text{teoretisk}}$$

Planck-Einstein relation:

$$E = hc/\lambda$$

Allmänna gaslagen:

$$pV = nRT$$

Gibbs fria energi:

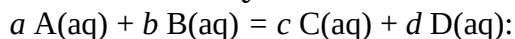
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

$$\Delta_r G^0 = -n F E_{\text{cell}}^0$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Reaktionskvoten  $Q$  för en reaktion



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

Henderson–Hasselbalchs ekvation:

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

Nernst–Petersons ekvation:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

där  $Q$  är reaktionskvoten för en reducerande halvcellsreaktion

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Lambert-Beers lag:

$$A = \epsilon l c$$

Hastighetslagar i integrerad form:

- Nollte ordningen:

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

- Första ordningen:

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

- Andra ordningen:

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

Halveringstid för en första ordningens reaktion:

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Number average molar mass  $M_n$ :

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

Mass average molar mass  $M_w$ :

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

Polydispersitetsindex  $I_p$ :

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

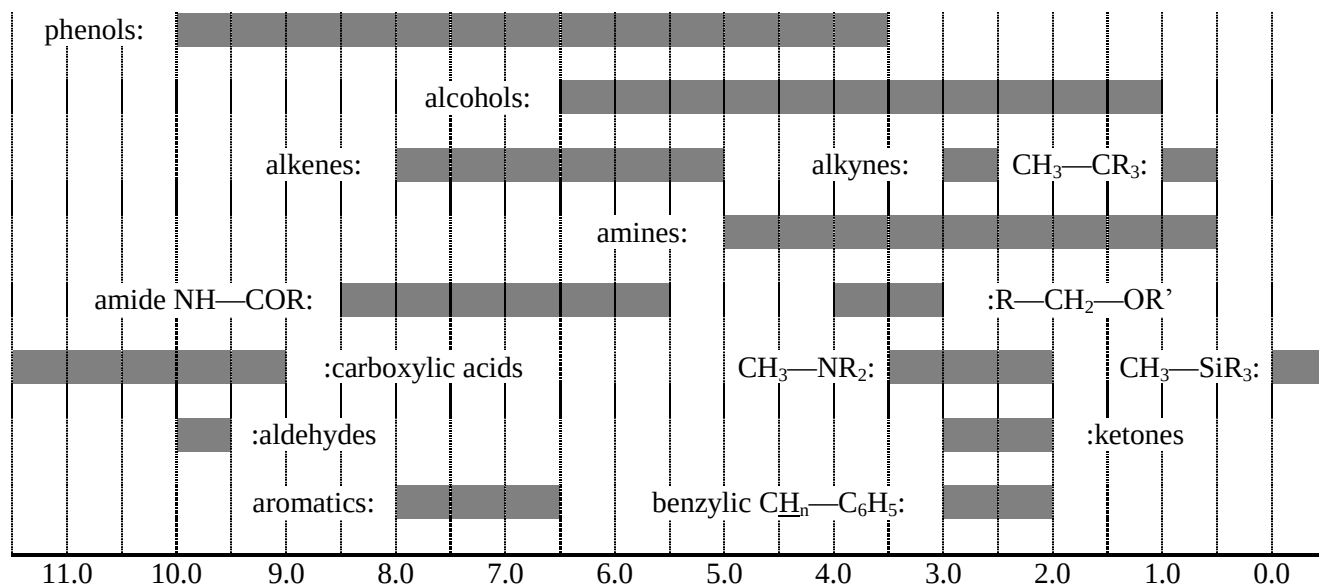
## Periodiska systemet

|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|--|--|--|--|--|
| 1                 |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 2                 |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
| 1<br>H<br>1.008   |  | 2                 |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 13                |                   | 14                | 15                | 16                | 17                | 2<br>He<br>4.003  |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
| 3<br>Li<br>6.94   |  | 4<br>Be<br>9.01   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5<br>B<br>10.81   |                   | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01   | 8<br>O<br>16.00   | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18 |  |  |  |  |  |  |
| 11<br>Na<br>22.99 |  | 12<br>Mg<br>24.31 |  | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 |                   | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |  |  |  |  |  |  |
| 19<br>K<br>39.10  |  | 20<br>Ca<br>40.08 |  | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |                   |  |  |  |  |  |  |
| 37<br>Rb<br>85.47 |  | 38<br>Sr<br>87.62 |  | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |                   |  |  |  |  |  |  |
| 55<br>Cs<br>132.9 |  | 56<br>Ba<br>137.3 |  | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |                   |  |  |  |  |  |  |
| 87<br>Fr<br>-     |  | 88<br>Ra<br>-     |  | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |  |



<sup>1</sup>H 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<br>if free rotation: 6-8<br>ax-ax (cyclohexane): 8-12<br>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<br>otherwise (rigid): 1-8                                               |
| $\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$                               | <i>cis</i> : 7-12<br><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

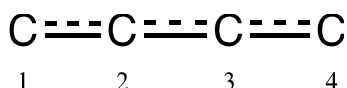
## IR spectroscopy table

| Vibrational mode                 | $\sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) | 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=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 <sub>2</sub> (bending)        | 1480-1440                    | medium       |
| CH <sub>3</sub> (bending)        | 1465-1440; 1390-1365         | medium       |
| C—O—C (stretching)               | 1250-1050                    | strong       |
| C—OH (stretching)                | 1200-1020                    | strong       |
| NO <sub>2</sub> (stretching)     | 1600-1500; 1400-1300         | strong       |

| Uppgift | Deluppgift | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8   | 9   | 10 | 11 | Totalt |
|---------|------------|---|---|---|---|---|---|---|-----|-----|----|----|--------|
| T1      | Maxpoäng   | 3 | 4 | 4 | 2 | 3 | 2 | 2 | 4,5 | 2,5 | 3  | 3  | 33     |
| 6%      | Din Poäng  |   |   |   |   |   |   |   |     |     |    |    |        |

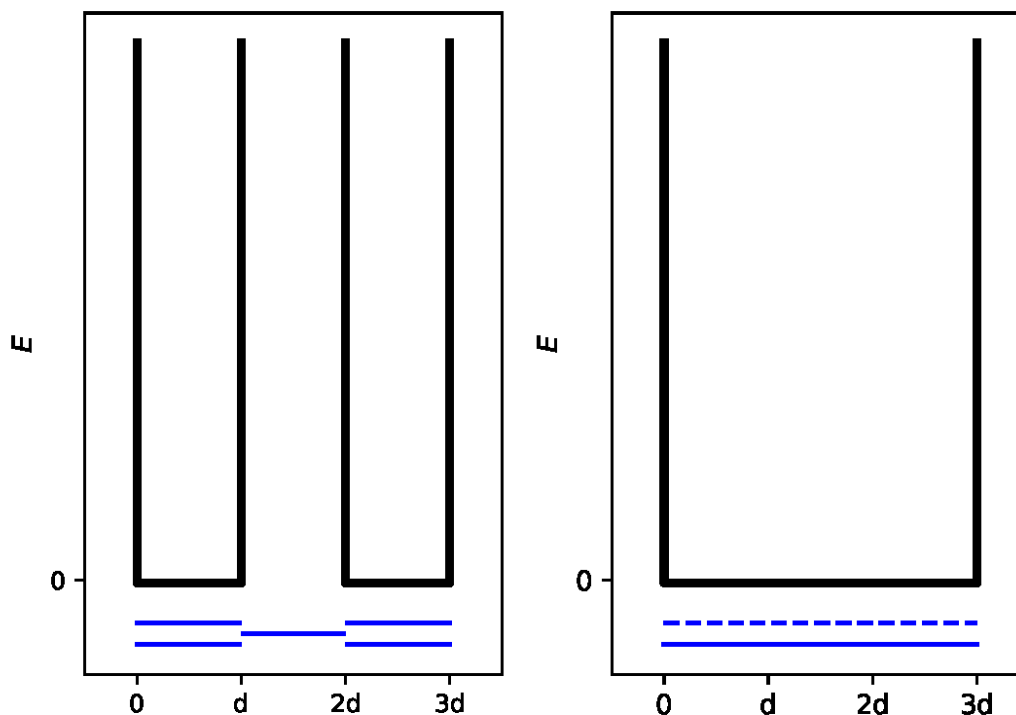
## Uppgift T1: Partikeln i lådan och butadien

1,3-butadien-molekylen skrivs ofta  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , med växlande enkel- och dubbelbindningar. Dess kemiska egenskaper stämmer dock inte överens med denna beskrivning och  $\pi$  elektronerna beskrivs bättre om de fördelas över tre bindningar.



Systemet kan beskrivas som en endimensionell "partikeln i lådan" där elektronerna är fria. Energin för en elektron i en låda med längden  $L$  är:  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ , där  $n$  är ett positivt heltal **skilt från noll**.

- Vi ska först titta på två olika modeller. **Rita in** åtminstone de tre lägsta energinivåerna,  $E_n$ , **för varje modell** i respektive diagram. Den inbördes relationen mellan energinivåerna, såväl inom varje modell som mellan de två modellerna, ska framgå.



**Modell 1 (« lokaliserad »):**  $\pi$ -elektronerna är lokaliserade mellan kolatom 1-2 respektive 3-4 och befinner sig i två olika, separata lådor, med längden  $d$ .

**Modell 2 (« delokaliserad »):**  $\pi$ -elektronerna är delokaliserade över hela molekylen och befinner sig i en gemensam låda, med längden  $3d$ .



2. **Placera** in  $\pi$ -elektronerna i modell 1 i föregående diagram och **skriv ett uttryck** för den totala energin för systemet i modell 1, som funktion av  $h$ ,  $m_e$  och  $d$ .

$$E(1) =$$

3. **Placera** in  $\pi$ -elektronerna i modell 2 i föregående diagram och **skriv ett uttryck** för den totala energin för systemet i modell 2, som funktion av  $h$ ,  $m_e$  och  $d$ .

$$E(2) =$$

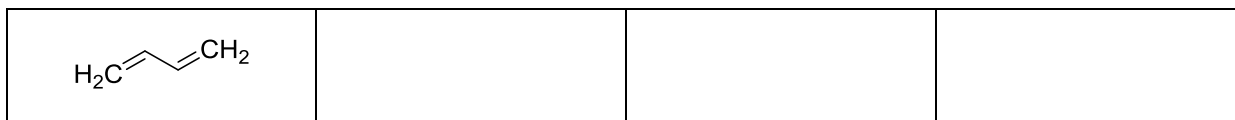
Konjugationsenergin är den totala energin för  $\pi$ -systemet, minus summan av energierna för ett antal enskilda etenmolekyler, som har samma antal elektroner som  $\pi$ -systemet.

4. **Skriv ett uttryck för** konjugationsenergin,  $\Delta E_c$ , för butadien, som funktion av  $h$ ,  $m_e$  och  $d$ .

$$\Delta E_c =$$

Modell 1 och 2 är för enkla. En ny modell kommer att introduceras nedan.

5. **Rita** tre andra resonansstrukturer för butadien än den som visas. Använd Lewis-notation.



Modell 2 kommer nu att modifieras till modell 3, så att man tar hänsyn till kolatomernas storlek:

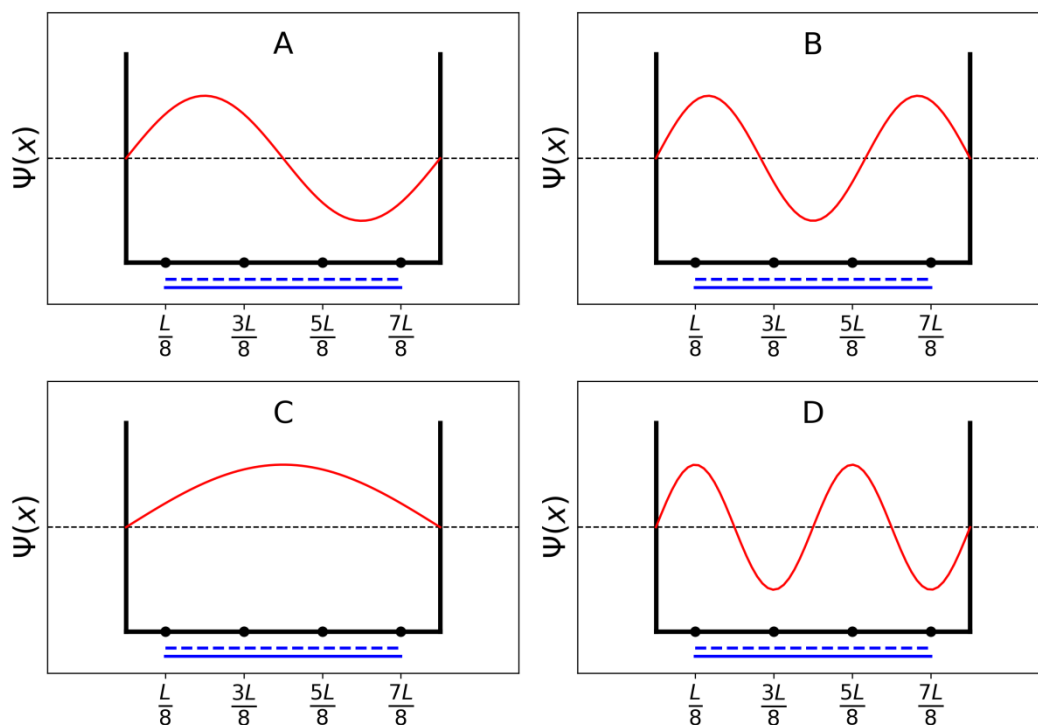
- den nya längden på lådan är  $L$ ;
  - kolatomerna är placerade vid lägena  $L/8$ ;  $3L/8$ ;  $5L/8$  and  $7L/8$ .
- $\pi$ -vågfunktionen för varje energinivå  $n$ , är:

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

och  $\pi$ -elektrontätheten för ett system med  $N$  stycken  $\pi$ -elektroner är:

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

De fyra  $\pi$ -vågfunktionerna, som motsvarar  $\pi$ -systemets molekylorbitaler, visas nedan (i godtycklig ordning).



6. **Sortera**  $\pi$ -vågfunktionerna ( $E_A, E_B, E_C$  and  $E_D$ ) efter stigande energi.

< < <

7. **Ange** bokstavsbezeichnung (A, B, C, D) på de orbitaler som är fyllda med elektroner i butadien.

8. **Ange** för modell 3,  $\pi$ -vågfunktionens ( $\psi_n$ ) värde, uttryckt i  $L$ , för de besatta nivåerna i lägena (x-koordinaterna)  $0, L/4$  och  $L/2$ , för  $n = 1$  och  $n = 2$ .

$\psi_1(0) =$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

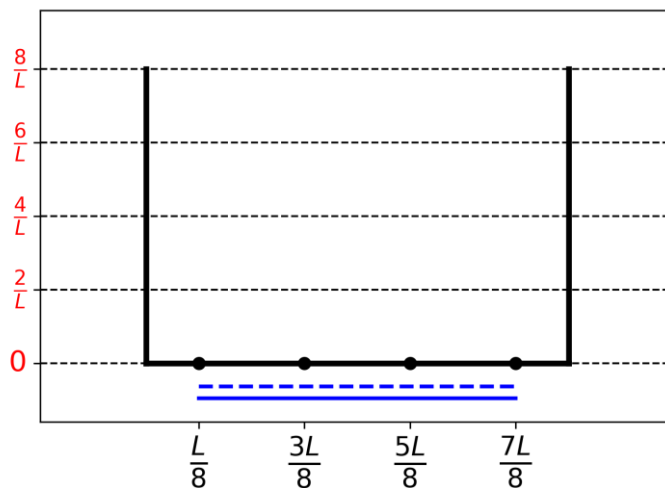
9. **Ange** för modell 3, värdena på  $\pi$ -elektrontätheten i lägena (x-koordinaterna) 0,  $L/4$  och  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Rita**  $\pi$ -elektrontätheten mellan 0 och  $L$ .



11. **Sortera** följande CC-bindningar (B1, B2, ..., B5) efter ökande längd.

Använd symbolerna = eller <:

- B1: C1C2 i butadien-molekylen
- B2 : C2C3 i butadien-molekylen
- B3 : C3C4 i butadien-molekylen
- B4 : CC i etan-molekylen
- B5 : CC i eten-molekylen

| Uppgift<br>T2<br>7% | Deluppgift | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Totalt |
|---------------------|------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|--------|
|                     | Maxpoäng   | 1 | 4 | 2 | 3 | 3 | 6 | 4 | 1 | 8 | 2  | 34     |
|                     | Din Poäng  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |        |

## Problem T2: Väteproduktion genom sönderdelning av vatten

Data:

| Ämne                                               | H <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O(l) | H <sub>2</sub> O(g) | O <sub>2</sub> (g) |
|----------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )         | 0                  | -285,8              | -241,8              | 0                  |
| $S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | 130,6              | 69,9                | 188,7               | 205,2              |

Man kan använda molekyllärt väte (H<sub>2</sub>) som ett alternativ till koldioxidproducerande bränslen. Det är emellertid en stor utmaning att minska kostnaden och påverkan på naturen. Inom detta område är tekniken för sönderdelning av vatten en lovande kandidat.

12. **Skriv** en balanserad reaktionsformel för sönderdelning av vatten.

Den stökiometriska koefficienten framför vatten ska vara 1.

13. Visa med **en beräkning** om denna reaktion är termodynamiskt spontan vid 298 K. Du får endast använda de tillhandahållna termodynamiska data som ges ovan.

Beräkningar:

Är reaktionen termodynamiskt spontan?

☐ Ja

☐ Nej

Man kan sönderdela vatten elektrokemiskt i en sur vattenlösning genom att använda två elektroder, som är kopplade till en yttre spänningskälla (Fig. 1). Det bildas då gasbubblor vid båda elektroderna.

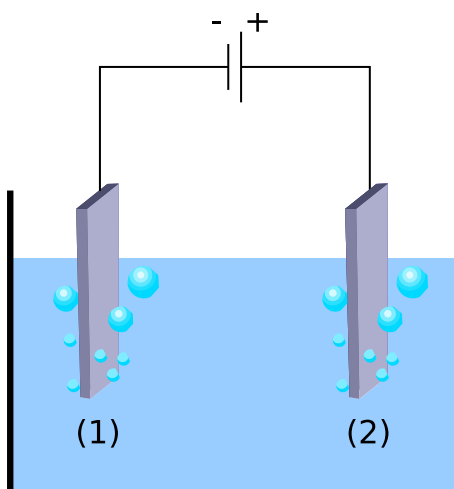


Fig. 1 – Elektrokemisk cell för sönderdelning av vatten.

3. **Skriv** balanserade reaktionsformler för de halvcellsreaktioner som sker vid vardera elektrod.

Elektrod (1):

Elektrod (2):

4. Beräkna den elektrokemiska cellens ems ( $=E^\circ$ , här benämnd  $E_{th}$ ) och ange vilket samband som måste råda mellan  $E_{th}$  och spänningen från den yttre spänningskällan,  $E_{applied}$ , för att sönderdelningen ska bli termodynamiskt spontan vid 298 K. Du får bara använda tillhandahållna termodynamiska data (eller deluppgift 2). **Kryssa** i rätt ruta och **ange** det numeriska värdet med tre decimaler.

Beräkning:

☐  $E_{applied} = E_{th}$

☐  $E_{applied} > E_{th}$

☐  $E_{applied} < E_{th}$

$E_{th}$  ..... V (ange värdet med 3 decimaler)

*Om du inte kunde beräkna  $E_{th}$ , kan du använda värdet 1,200 V i resten av uppgiften.*

I praktiken måste en högre spänning användas för att man ska få en sönderdelning av vatten. För en given Pt-katod beror den minsta spänningen,  $E_{min}$ , på vilken anod som används.  $E_{min}$  vid användning av olika anoder visas nedan.

| Anod                           | $E_{min}$ (V) |
|--------------------------------|---------------|
| IrO <sub>x</sub>               | 1,6           |
| NiO <sub>x</sub>               | 1,7           |
| CoO <sub>x</sub>               | 1,7           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,9           |

De effektförluster som sker i systemet beror på skillnaden mellan  $E_{\min}$  och  $E_{\text{th}}$ .

5. **Ange** ett uttryck för verkningsgraden ("power efficiency", kvoten nyttig/tillförd effekt vid sönderdelningen av vatten)  $\eta_{\text{elec}}$  som en funktion av  $E_{\text{th}}$  och  $E_{\min}$ . Anta en konstant ström  $I$ . **Beräkna** verkningsgraden för elektrolysen av vatten när man använder en Pt-katod och en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -anod. **Ange** vilken av anoderna i tabellen som är mest energieffektiv.

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

Verkningsgrad när man använder en Pt-elektrod och en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -elektrod:

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

Mest effektiva anod:

*Om du inte kan beräkna  $\eta_{\text{elec}}$ , kan du använda värdet  $\eta_{\text{elec}} = 75\%$  i resten av uppgiften.*

Ett alternativ till elektrolysis av vatten är att använda "direkt fotokatalytisk" sönderdelning av vatten. Då används en halvledare som kan aktiveras genom att den absorberar ljus.

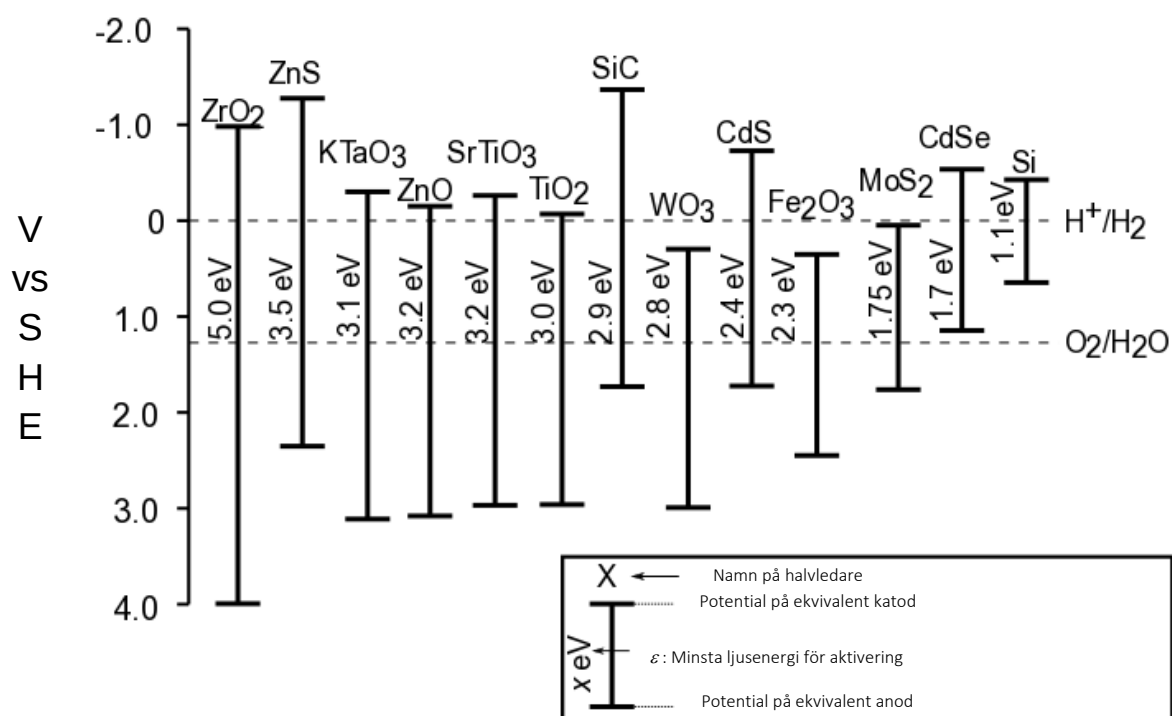


Fig. 2 – Aktiveringsbetingelser och ekvivalent elektropotential för olika halvledare. Den streckade linjen visar elektropotentialen för oxidation och reduktion av vatten. SHE = Standard-vätgaselektrod

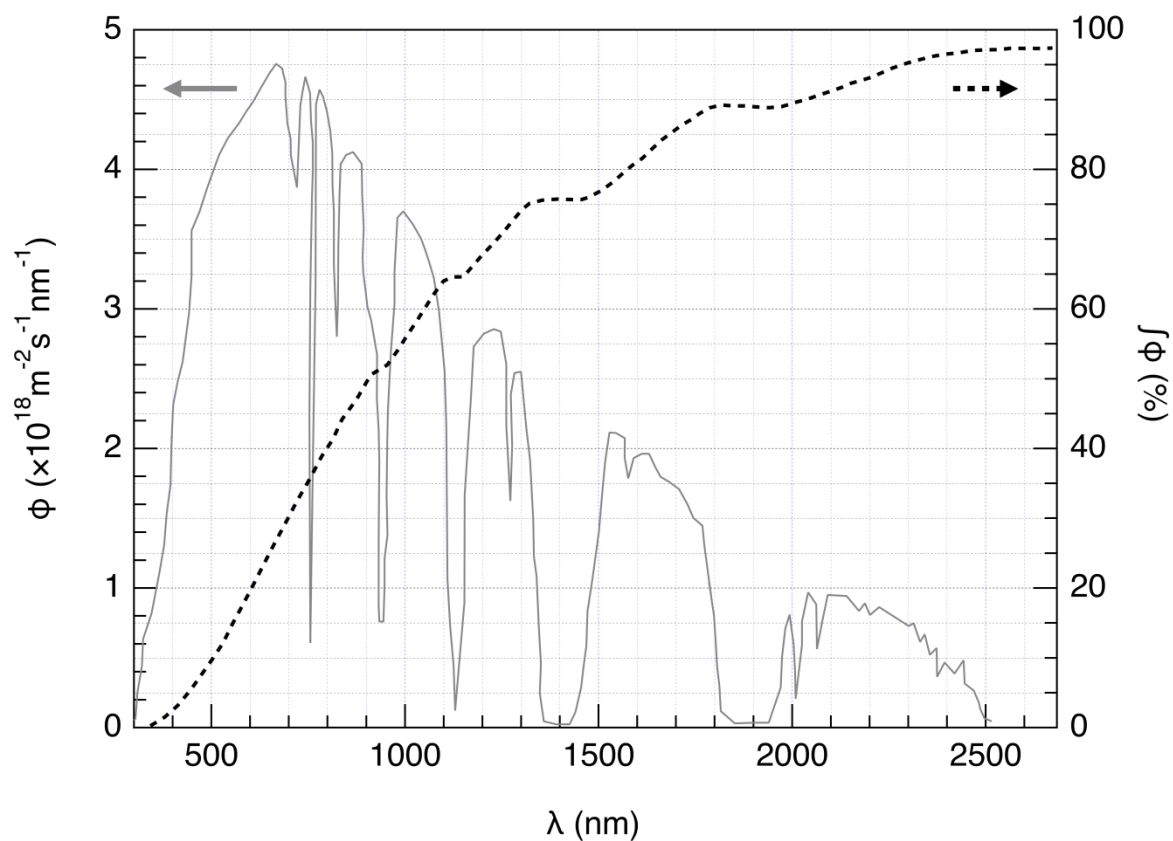


Fig. 3 – Vänstra axeln: Den spektrala fördelningen av fotonflödet,  $\phi$ , från solen. Fotonflödet är antal fotoner per ytenhet och tidsenhet som når halvledaren.

Höger axel och streckad linje: Kumulativt fotonflöde (dvs. Andelen fotoner med lägre våglängd).

6. **Uppskatta** hur stor andel (i %) av fotonflödet som kan aktivera följande halvledare:  $\text{TiO}_2$ , CdS, och Si. **Ange** explicit de samband och de enheter du använder vid beräkningen.

Förklaring / beräkning:



|                  | Ungefärlig andel |
|------------------|------------------|
| TiO <sub>2</sub> | %                |
| CdS              | %                |
| Si               | %                |

Aktivering av halvledaren ger en förändring av ytpotentialen så att den kan betraktas som två stycken elektroder med olika elektropotential.

7. **Välj**, genom att använda data från Fig 2, den/de halvledare i följande lista som, när den/de är aktiverade, kan användas som både anod och katod vid sönderdelning av vatten.

|                                           |                                                         |                                           |                                          |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> ZrO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> ZnO                            | <input type="checkbox"/> TiO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> WO <sub>3</sub> |
| <input type="checkbox"/> CdS              | <input type="checkbox"/> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> CdSe             | <input type="checkbox"/> Si              |

8. **Ange** den halvledare som, när den används som både anod och katod, förväntas vara mest effektiv vid en given solstrålning.

Man följer bildandet av H<sub>2</sub> och O<sub>2</sub> när en halvledare belyses med konstgjort solljus vid  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  och atmosfärtryck. När man använder infallande ljus med  $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$  och en fotoelektrod med en yta på  $S = 16\text{ mm}^2$  produceras  $V = 0,37\text{ cm}^3\text{ H}_2(\text{g})$  efter  $\Delta t = 1$  timmes reaktion.

9. **Beräkna** verkningsgraden ("power efficiency")  $\eta_{\text{direkt}}$ .

Beräkning:

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

*Om du inte kan beräkna  $\eta_{\text{direkt}}$ , kan du använda värdet  $\eta_{\text{direkt}} = 10\%$  i resten av uppgiften.*

Två olika sätt att omvandla solenergi till vätgas kan nu jämföras: direkt fotokatalys, och indirekt fotoelektrolys som kombinerar en solcell med elektrolys. Verkningsgraden på de solceller som finns på marknaden är  $\eta_{\text{panel}} = 20\%$ .

10. **Jämför** verkningsgraden för de två metoderna,  $\eta_{\text{direkt}}$  och  $\eta_{\text{indirekt}}$ , när man använder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  och Pt som elektroder vid elektrolysen.

Beräkning:

☐  $\eta_{\text{direkt}} > \eta_{\text{indirekt}}$

☐  $\eta_{\text{direkt}} \approx \eta_{\text{indirekt}}$

☐  $\eta_{\text{direkt}} < \eta_{\text{indirekt}}$

| Uppgift  | Deluppgift | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Totalt |
|----------|------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--------|
| T3<br>5% | Maxpoäng   | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 | 7 | 2 | 2 | 3  | 4  | 6  | 40     |
|          | Din Poäng  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |        |

## Uppgift T3: Silverklorid

### Data vid 298 K:

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

Komplexkonstant (bildningskonstant) för  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ :  $\beta_n = 10^{7,2}$

Elektrodpotentialer (relativt standard-vätgaselektroden):

Standardpotential för  $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ :  $e^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$

Potential för  $\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})$  (i havsvatten):  $e'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

### Del A: Citat från en kemilektion med Louis Joseph Gay-Lussac

Följande citat kommer från en kemilektion med Louis Joseph Gay-Lussac (Fransk kemist och fysiker, 1778–1850) som handlade om några egenskaper hos silverklorid.

**Citat A:** “Jag ska nu prata om silverklorid, en mjölkvitt fast ämne. Det kan enkelt framställas genom att man håller saltsyra i en lösning av silvernitratt.”

**Citat B:** “Saltet är smaklöst eftersom det är olösligt i vatten.”

**Citat C:** “Detta ämne är helt olösligt i alkohol och även i syror, med undantag för koncentrerad saltsyra där det löser sig lätt.”

**Citat D:** “Å andra sidan så är silverklorid lösligt i en vattenlösning av ammoniak.”

**Citat E:** “ Sen kan vi få fast silverklorid att dyka upp igen genom att tillsätta en syra som reagerar med ammoniaken.”

**Citat F:** “Om du använder en skål av silver för att indunsta salt havsvatten, får du oren natriumklorid blandat med en mjölkvit fast substans.”

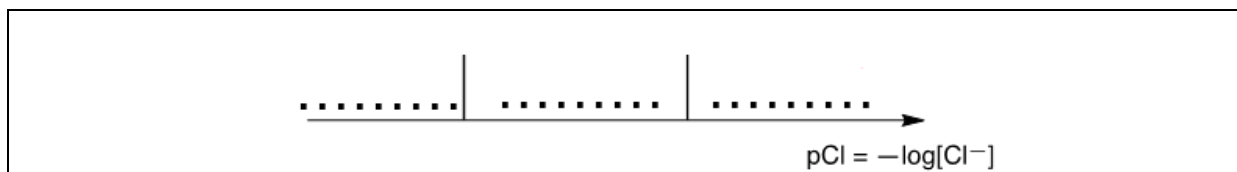
1. **Citat A:** Skriv en balanserad reaktionsformel för bildandet av  $\text{AgCl(s)}$ .

2. **Citat B:** Beräkna lösligheten,  $s$ , av  $\text{AgCl(s)}$  i vatten vid 298 K. Ge svaret i  $\text{mol/dm}^3$ .

Beräkning:

$s =$   $\text{mol/dm}^3$

3. **Citat C:** I en lösning med en hög koncentration av kloridjoner bildas ett väldefinierat komplex med stökiometrin 1:2. **Placera** i vart och ett av de tre områdena på nedanstående axel (där  $pCl$  ökar från vänster till höger), det dominerande silverinnehållande ämnet i varje område. Du behöver inte beräkna eller ange några  $pCl$ -värden.



**Citat D:** När man tillsätter ammoniak till silverklorid, bildas ett väldefinierat komplex med stökiometrin  $n$ .

4. **Skriv** en balanserad reaktionsformel för framställningen av komplexet  $[Ag(NH_3)_n]^+$  ur silverklorid och **beräkna** reaktionens jämviktskonstant.

Reaktionsformel:

Beräkning:

$$K =$$

*Om du inte kan beräkna  $K$ , kan följande värde användas i resten av uppgiften:  $K = 10^{-3}$*

5. Man tillsätter ammoniak till 0,1 mol silverklorid i 1 liter vatten till dess att det sista kornet av silverklorid löses upp. Då är  $[NH_3] = 1,78 \text{ mol/dm}^3$ . **Bestäm** komplexets stökiometri. Försumma utspädningen vid ammoniaktillsatsen.

Beräkning:

$$n =$$

6. **Skriv** en balanserad reaktionsformel som motsvarar **Citat E**.

7. Anta att havsvatten är svagt basiskt och rikt på syrgas, och att silvermetall kan reducera syre vid de betingelserna. Skriv en balanserad reaktionsformel för bildandet av det fasta ämne som nämns i **Citat F**. Syrgas ska ha den stökiometriskta koefficienten 1. **Beräkna** reaktionens jämviktskonstant vid 298 K.

Reaktionsformel:

Beräkning:

$$K =$$

### Del B: Mohrs metod

Mohrs metod är baserad på kolorimetrisk titrering av  $\text{Cl}^-$  med  $\text{Ag}^+$  i närvaro av kaliumkromat ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Tre droppar ( $\sim 0,5$  ml)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -lösning med en koncentration av  $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  tillsätts till  $V_0 = 20,00$  ml av en natriumkloridlösning med okänd koncentration,  $C_{\text{Cl}}$ . Denna lösning titreras sedan med silvernitrat ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) med koncentrationen  $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol/dm}^3$ . Då bildas omedelbart en fällning av det fasta ämnet **A**. En röd fällning (fast ämne **B**) uppträder vid  $V_{\text{Ag}} = 4,30$  ml.

8. **Skriv** en balanserad reaktionsformel för de två reaktioner som äger rum i experimentet. **Beräkna** jämviktskonstanterna för reaktionerna.

$$K_1 =$$

$$K_2 =$$

9. **Identifiera** de två fasta ämnena.

Fast ämne **A**:

Fast ämne **B**:

10. **Beräkna** den okända koncentrationen,  $C_{\text{Cl}}$ , av kloridjoner i natriumkloridlösningen.

Beräkning:

$$C_{\text{Cl}} = \text{mol/dm}^3$$

*Om du inte kan beräkna  $C_{\text{Cl}}$ , kan följande värde användas i resten av uppgiften:  $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol/dm}^3$*

11. **Beräkna** den minsta volym,  $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ , som behövs för att  $\text{AgCl(s)}$  ska falla ut.

Beräkning:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \text{ml}$$

12. **Beräkna** den återstående koncentrationen,  $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ , av kloridjoner när silverkromat börjar falla ut. **Motivera** varför  $\text{CrO}_4^{2-}$  är en bra indikator för att detektera titreringens slutpunkt genom att jämföra två numeriska värden.

Beräkning:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol/dm}^3$$

$\text{CrO}_4^{2-}$  är en bra indikator för att:

| Uppgift  | Deluppgift | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  | Totalt |
|----------|------------|---|---|---|---|---|---|---|----|--------|
| T4<br>7% | Maxpoäng   | 6 | 9 | 8 | 5 | 6 | 2 | 2 | 12 | 50     |
|          | Din poäng  |   |   |   |   |   |   |   |    |        |

### Uppgift T4: Upptäckten av jod vid kruttillverkning

Den franske entreprenören B. Courtois använde under 1800-talet en nitratförening **A**, ( $\mathbf{M_A(NO_3)_m}$ ), för kruttillverkning. I början importerades **A** från Asien men senare producerades det istället från nitratförening **B**, ( $\mathbf{M_B(NO_3)_n}$ ), genom en utbytesreaktion med förening **C**, som man utvunnit ur alger.

1. **Bestäm** de kemiska formlerna för nitraterna **A** och **B**. Båda är vattenfria salter av alkalimetaller eller alkaliska jordartsmetaller ( $\mathbf{M_A}$  och  $\mathbf{M_B}$ ). En av nitraterna innehåller högst 1 vikts% av icke-metalliska orenheter men den andra nitraten kan innehålla  $9 \pm 3$  vikts% med icke-metalliska orenheter. Metallhalterna  $\mathbf{M_A}$  och  $\mathbf{M_B}$  i proven är 38,4 vikts% respektive 22,4 vikts%. **Motivera** hur du bestämt formlerna genom att visa dina beräkningar.

**A:**

och **B:**



För att erhålla 262,2 g av nitrat **A**, tillsattes en fast förening **C** som innehöll 442,8 g **B**. **B** tillsattes i överskott. 190,0 g vit fällning **D** bildades och filtrerades bort. Man avdunstande filtratet och fick då en fast blandning **E** som upphettades tills blandningens massa (som bara innehöll nitriter,  $\text{NO}_2^-$ ) var konstant. Den enda gasformiga produkt som bildades var syrgas: 60,48 dm<sup>3</sup> vid 0 °C och 1 atm (syrgas kan antas uppträda som en ideal gas).

2. **Bestäm** sammansättningen i blandning (i vikts%) **E** om du vet att det bara innehåller föreningarna **A** och **B** och inga föroreningar, och att **C** var helt vattenfritt.

vikts% **A**:

vikts% **B**:

3. **Bestäm** kemiska formler för **C** och **D** och **skriv** därefter den balanserade reaktionsformeln för reaktionen mellan **B** och **C**.

**C:** \_\_\_\_\_ och **D:** \_\_\_\_\_

Reaktionsformeln för reaktionen mellan **B** och **C**:

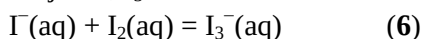
1811, när Courtois arbetade med askan från alger, observerade han att kopparkärl förstördes mycket snabbare än vanligt. När Courtois försökte undersöka fenomenet smet hans katt in på labbet och råkade välta en flaska koncentrerad svavelsyra så den rann ut på den torra askan av alger. Det bildades omedelbart violetta ångor från reaktionskärlet (**1**, svavelsyra är oxidationsmedlet): Courtois hade just upptäckt jod ( $I_2$ )! Det var joden som fick koppar att korrodera (**2**). Eftersom jod har medicinska tillämpningar öppnade Courtois en ny fabrik där man tillverkade jod genom att askan från alger fick reagera med klor (**3**).

Nuförtiden tillverkas jod från följande urval av reaktanter ( $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**4**) eller ( $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**5**).

4. **Skriv** balanserade reaktionsformler för reaktionerna **1–5**.

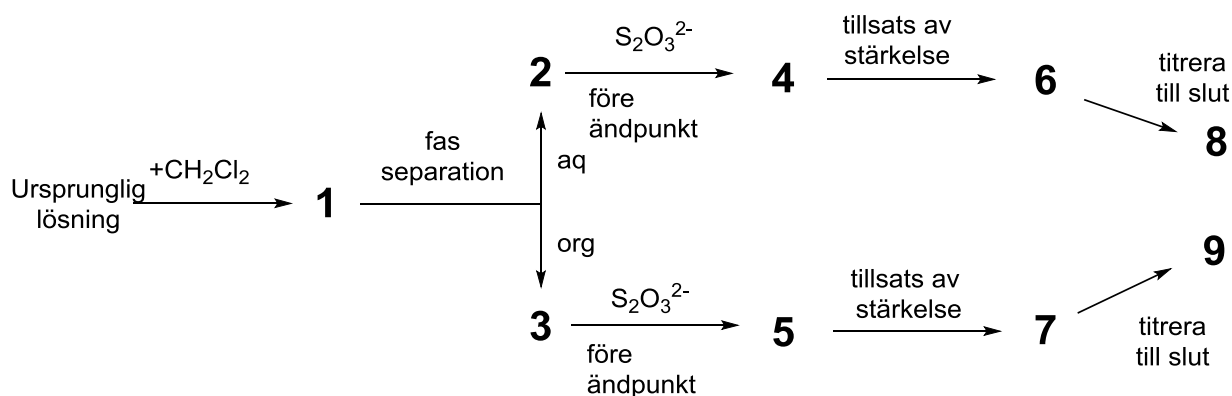
|          |
|----------|
| <b>1</b> |
| <b>2</b> |
| <b>3</b> |
| <b>4</b> |
| <b>5</b> |

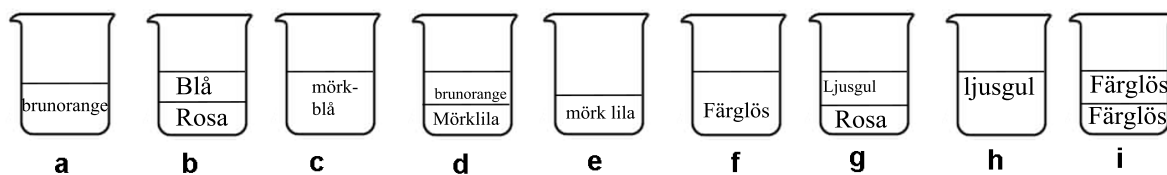
Jod har väldigt låg löslighet i vatten men den ökar betydligt då man tillsätter jodidjoner. Jod och jodidjoner bildar tillsammans trijodidjoner,  $I_3^-$ :



Jämviktsreaktionen (**6**) kan undersökas genom extraktion av  $I_2$  med diklormetan.  $I^-$  och  $I_3^-$  löser sig inte i organiska lösningsmedel men det gör  $I_2$ . Efter extraktion kommer koncentrationen av jod i diklormetan vara 15 gånger högre än i vattenfasen.

Följande experiment utfördes. Några få jodkristaller löstes i en 50,0 ml vattenlösning med kaliumjodid (0,1112 g). Därefter tillsattes 50,0 ml diklormetan och blandningen skakades kraftigt till dess att jämvikt ställt in sig. Faserna separerades och varje fas, 16,20 ml (organisk fas) och 8,00 ml (vattenfas) titrerades med en ställd lösning av natriumtiosulfatpentahydrat (14,9080 g i 1,000 l lösning) i närvaro av stärkelse. Processen beskrivs schematiskt nedan:





5. **Bestäm** vilken bild (a–i) som korresponderar med vilket steg i reaktionsschemat (1–9).

| Reaktionssteg | Bild |
|---------------|------|
| 1             |      |
| 2             |      |
| 3             |      |
| 4             |      |
| 5             |      |
| 6             |      |
| 7             |      |
| 8             |      |
| 9             |      |

6. **Skriv** balanserade reaktionsformler för de två möjliga kemiska reaktioner som kan ske mellan jodinehållande ämnen i vattenlösningen och natriumtiosulfat vid titreringen.

7. **Bestäm** massan jod som användes för att tillverka den ursprungliga lösningen.

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

8. **Bestäm** jämviktskonstanten  $K$  för jämviktsreaktion (6).

$K =$

| Uppgift | Deluppgift | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Totalt |
|---------|------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--------|
| T5      | Maxpoäng   | 3 | 4 | 4 | 2 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 2  | 2  | 2  | 41     |
| 8%      | Din poäng  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |        |

## Uppgift T5: Azobensen – $\beta$ -cyklodextrinkomplex för bildning av nanomaskiner

Nanomaskiner är molekylära associationer som möjliggör omvandlingen av en energikälla till en nano-rörelse för tillämpningar vid dosering av läkemedel. Många nanomaskiner utnyttjar isomerisering av azo-föreningar ( $R-N=N-R'$ ) som sker när man belyser med ljus.

1. **Rita** stereoisomererna för azobensen ( $H_5C_6-N=N-C_6H_5$ ) samt rita en linje mellan de två kolatomer som är längst ifrån varandra. **Jämför** dessa två längder ( $d_{trans}$  och  $d_{cis}$ ).

|              |                                                                                                                                                                                              |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>trans</i> | <i>cis</i>                                                                                                                                                                                   |
| Jämförelse:  | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"><math>d_{trans}</math></div> <div style="text-align: center;"><math>d_{cis}</math></div> </div> |

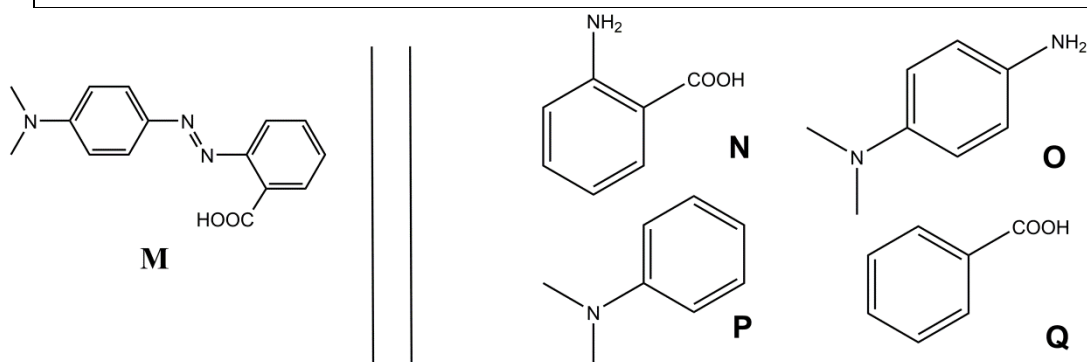


Fig. 1 – Möjliga reaktanter för syntesen av **M**.

2. **M** kan syntetiseras i två steg utgående från enkla reaktanter (Fig. 1). **Välj** bland de föreslagna reaktanterna (**N** till **Q**) de som kan ge **M** med väldigt hög regioselektivitet. Natriumnitrit ( $NaNO_2$ ) i kall saltsyra är föreslaget som reagens vid första steget av syntesen.

Reaktanter: \_\_\_\_\_ och \_\_\_\_\_

### Bestämning av associationskonstanten $K_t$

$\beta$ -cyklodextrin (**C**, Fig. 2) är en cyklisk heptamer av glukos, som kan bilda inlagringskomplex med azoföreningar. I deluppgift 3 till 6 ska vi spektroskopiskt bestämma associationskonstanten  $K_t$ , som motsvarar bildningen av inlagringskomplexet  $\text{CM}_{\text{trans}}$  så som visas i Fig. 2.

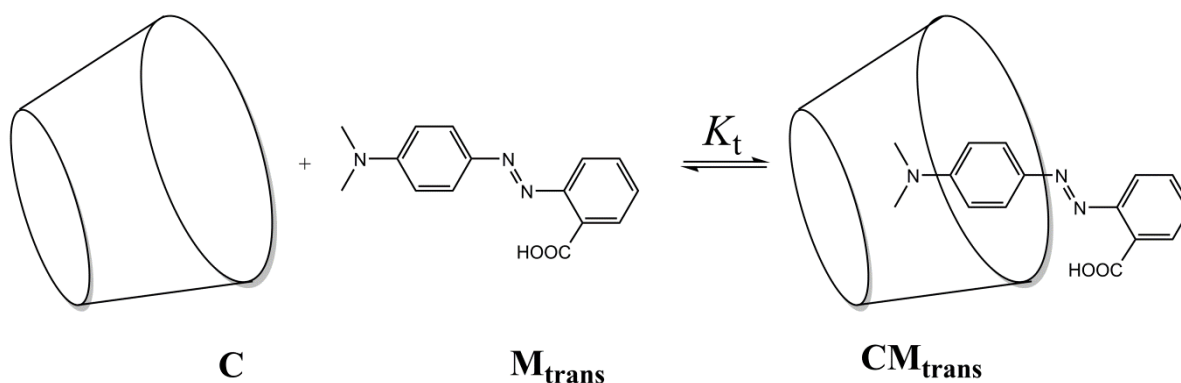


Fig. 2 – Bildning av  $\text{CM}_{\text{trans}}$  inlagringskomplexet.

Flera lösningar bereds genom att blanda **C** och  $\text{M}_{\text{trans}}$  i olika proportioner för att erhålla bestämda  $[\text{C}]_0$  och  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ . Medan  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$  alltid hålls konstant i alla lösningar låter man  $[\text{C}]_0$  variera. Vi följer, vid en och samma våglängd, utvecklingen av skillnaden i absorbansen  $\Delta A$  mellan absorbanserna för varje lösning och ren  $\text{M}_{\text{trans}}$ -lösning. Vi noterar den molära absorptionskoefficienten för  $\text{CM}_{\text{trans}}$  och  $\text{M}_{\text{trans}}$ ,  $\epsilon_{\text{CMtrans}}$  respektive  $\epsilon_{\text{Mtrans}}$ . Ljuset passerar igenom en kyvett med kyvettlängden  $l$ . Absorbansen **C** ( $\epsilon_{\text{C}}$ ) är försumbar.

3. Visa att  $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$  samt uttryck  $\alpha$  i termer av kända konstanter.

Bevis:

$$\alpha =$$



4. **Visa att** när **C** är i stort överskott i förhållande till **M<sub>trans</sub>** (dvs.  $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ), så kan koncentrationen av **C** anses vara konstant,  $[C] \approx [C]_0$ .

Bevis:

5. **Visa att** när **C** är i stort överskott i förhållande till **M<sub>trans</sub>** (dvs.  $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ), så är  $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ , samt **uttryck**  $\beta$  i termer av konstanter och initialkoncentrationer.

Bevis:

$$\beta =$$

6. **Bestäm**  $K_t$  genom att använda följande experimentellt bestämda kurva (Fig. 3).

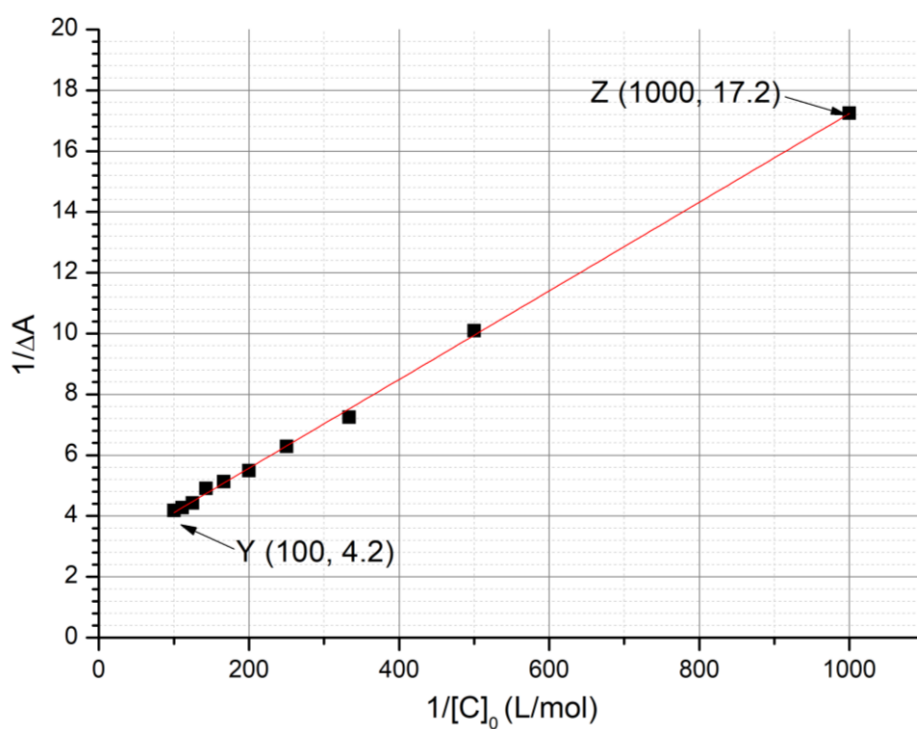


Fig. 3 – Utveckling av  $1/\Delta A$  som en funktion av  $1/[C]_0$ .

Beräkningar:

$$K_t =$$

### Bestämning av associationskonstanten $K_c$

I deluppgift 7 till 9 ska vi bestämma associationskonstanten  $K_c$  med kinetikstudier, som motsvarar bildningen av inlagringskomplexet med  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ ,  $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ . Ett prov som endast innehåller  $\mathbf{M}_{\text{trans}}$  belyses, vilken ger en känd mängd av  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ ,  $[\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$ .  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  (antingen fri eller ingående i inlagringskomplexet) isomeriseras sedan till  $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ . I frånvaro av  $\mathbf{C}$ , så följer isomeriseringen första ordningens kinetik med en hastighetskonstant  $k_1$ . Alla komplexjämvikter är snabbare än isomeriseringsprocesserna. Det kinetiska schema som motsvarar det här experimentet ges i Fig. 4.

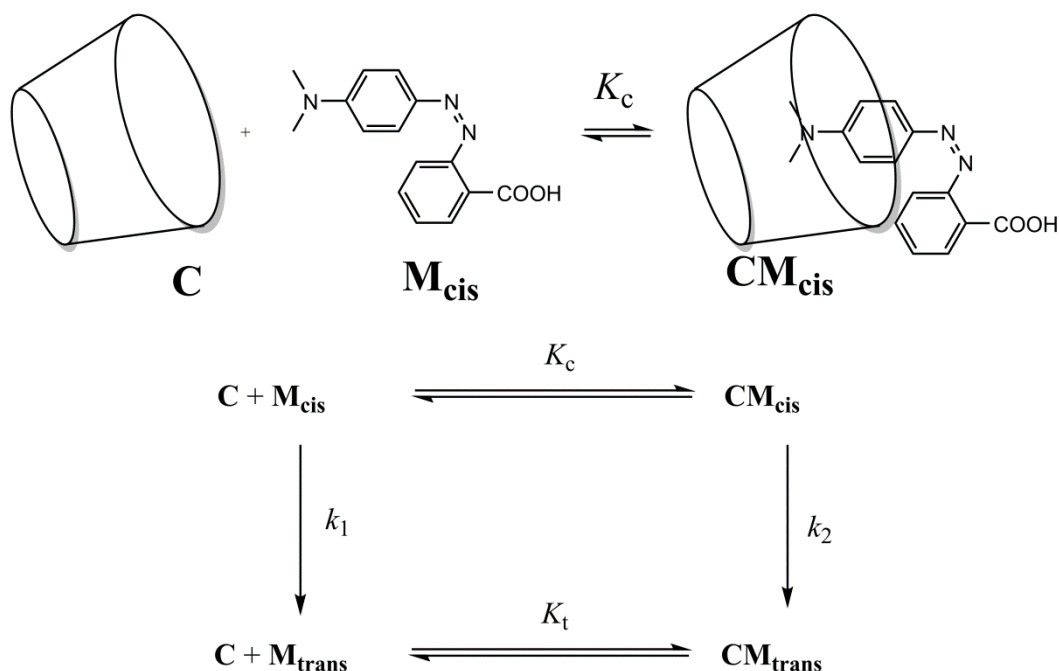


Fig. 4 – Kinetiskt schema för isomerisering av  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  i närvaro av  $\mathbf{C}$ .

Förbrukningshastigheten,  $r$ , för den totala mängden  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  (fri eller i komplexerad form) definieras enligt

$$r = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]$$

$r$  har experimentellt visats följa en observerad första ordningens kinetik med en observerad hastighetskonstant  $k_{\text{obs}}$ :

$$r = k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}])$$

7. **Visa att**  $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [\mathbf{C}]}{1 + K_c [\mathbf{C}]}$ , samt **uttryck**  $\gamma$  och  $\delta$  i termer av kända konstanter.

Bevis:

$$\gamma =$$

och

$$\delta =$$

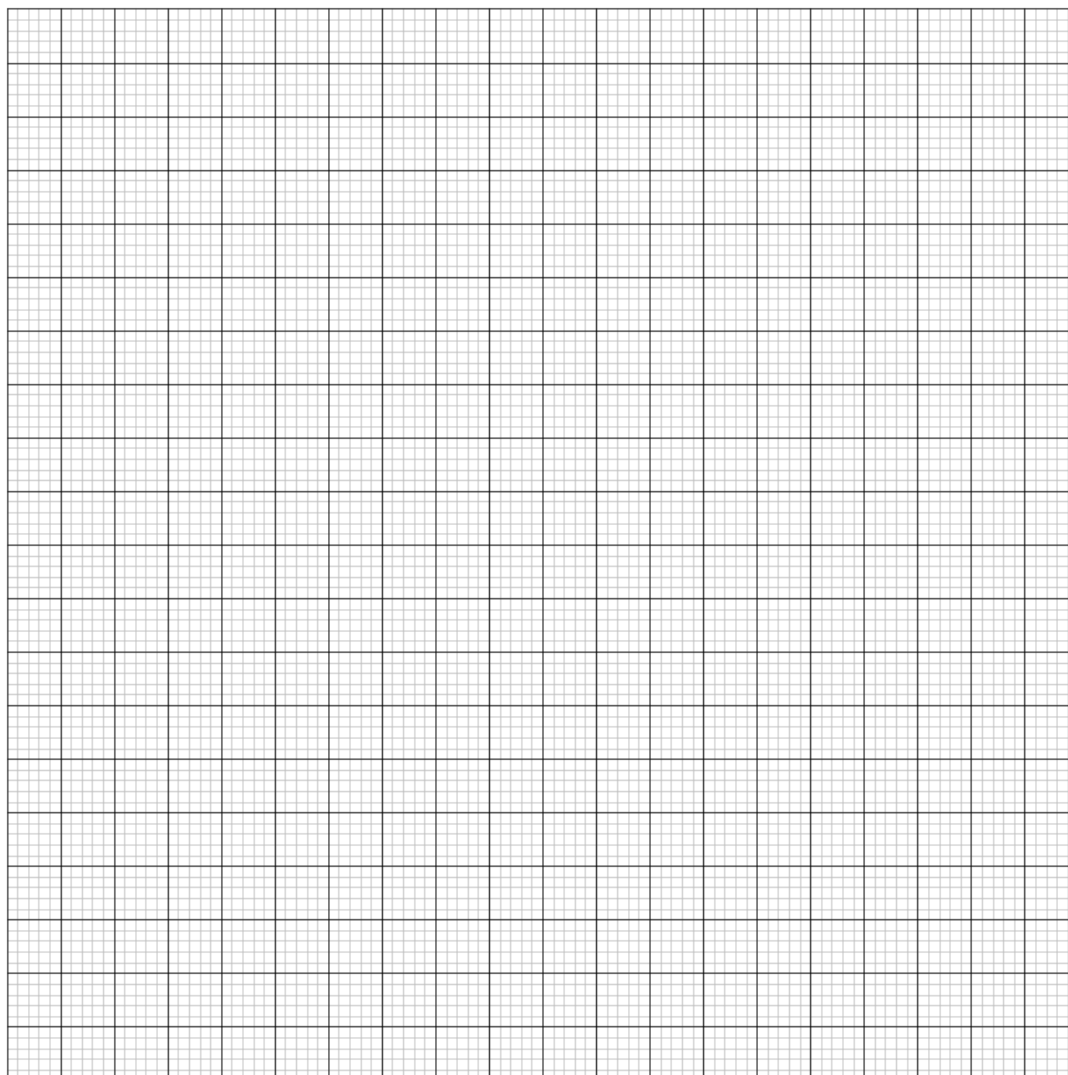
8. **Välj** vid vilka betingelser halveringstiden  $t_{1/2}$  för uttrycket med  $k_{\text{obs}}$  kan uttryckas som  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$  givet att  $[C]_0 \gg [M_{\text{cis}}]_0$ . **Motivera** dina svar matematiskt.

- ☐ Väldigt långsam isomerisering av  $M_{\text{cis}}$  i cyclodextrin
- ☐ Väldigt långsam isomerisering av fri  $M_{\text{cis}}$
- ☐  $CM_{\text{cis}}$  är väldigt stabil
- ☐  $CM_{\text{trans}}$  är väldigt stabil

Bevis:

9. Under antagandet är betingelserna i deluppgift 8 är uppfyllda, **bestäm**  $K_c$  med linjär regression med hjälp av datan nedan. Du kan använda din miniräknare eller plotta en graf.

| $[C]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) | $[C]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (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          |



Ekvationen för din linjära regression:

$$K_c =$$

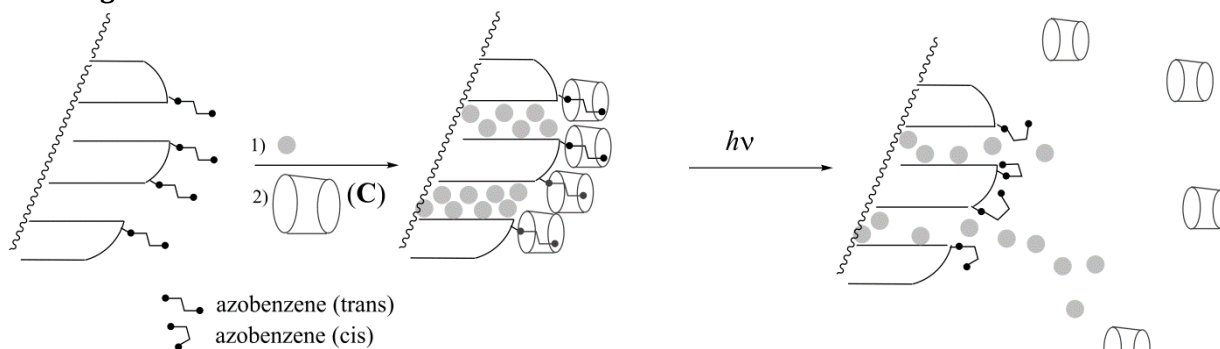
**Bildning av nano-maskiner**

Fig. 5 – Klyvning av azobensen-cyklodextrin inlagringskomplexet inducerat av en ljus-triggad isomerisering, vilket möjliggör leverans av färgämne (gråa sfärer).

En annan azobensen-förening (för vilket  $K_c \ll K_t$ ), initialt i *trans*-formen, är kovalent bundet till silika (Fig. 5). Silikaporenna är fyllda med ett färgämne (rodamin B, gråa cirklar i Fig. 5). När C tillsätts bildas ett inlagringskomplex som blockerar porerna och förhindrar att färgämnet frigörs.

10. Välj den mest lämpliga betingelsen (endast ett val) så att porerna är initialt blockerade i närvaro av C, och så att färgämnet kan frigöras när man bestrålar med ljus.

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

Detta azobensen-silikapulvret innehållandes färgämnet placeras i hörnet av en kyvett (Fig. 6) så att pulvret inte kan åka ut i lösningen. Pulvret belyses med ljus av våglängden  $\lambda_1$  för att trigga frigörandet av färgämnet från porerna (Fig. 5). För att följa hur färgämnet frigörs med absorptionsspektroskopi mäter vi absorbansen i lösningen vid våglängden  $\lambda_2$ .

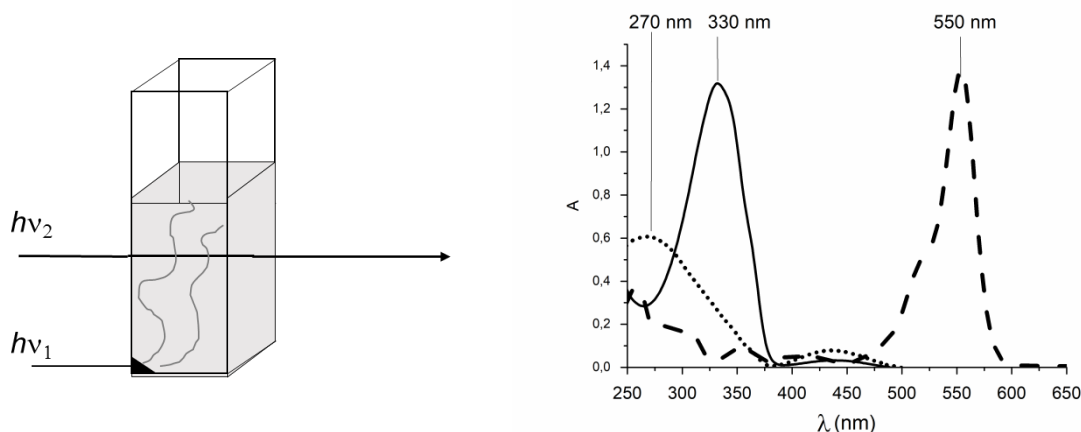


Fig. 6 – Vänster: experimentell uppställning för att följa frigörandet av färgämne; höger: absorptionsspektra för *trans*-azobensen (hel linje), *cis*-azobensen (punkterad linje) och rodamin B (streckad linje)..

11. **Bestäm**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             nm

12. **Bestäm**  $\lambda_2$ .

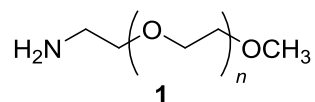
$\lambda_2 =$             nm

| Uppgift | Delfråga | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | Totalt |
|---------|----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|--------|
| T6      | Maxpoäng | 4 | 4 | 5 | 3 | 10 | 2 | 9 | 6 | 5 | 48     |
| 8%      | poäng    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |        |

## Uppgift T6: Karaktärisering av en block-sampolymer (block-copolymer)

Block-sampolymerer, som bildas genom att koppla ihop olika polymerer (olika block), får speciella egenskaper, de kan t.ex organisera sin struktur (self-assemble) på specifika sätt. Den här uppgiften handlar om syntes och karaktärisering av sådana makromolekyler.

### Studier av det första blocket

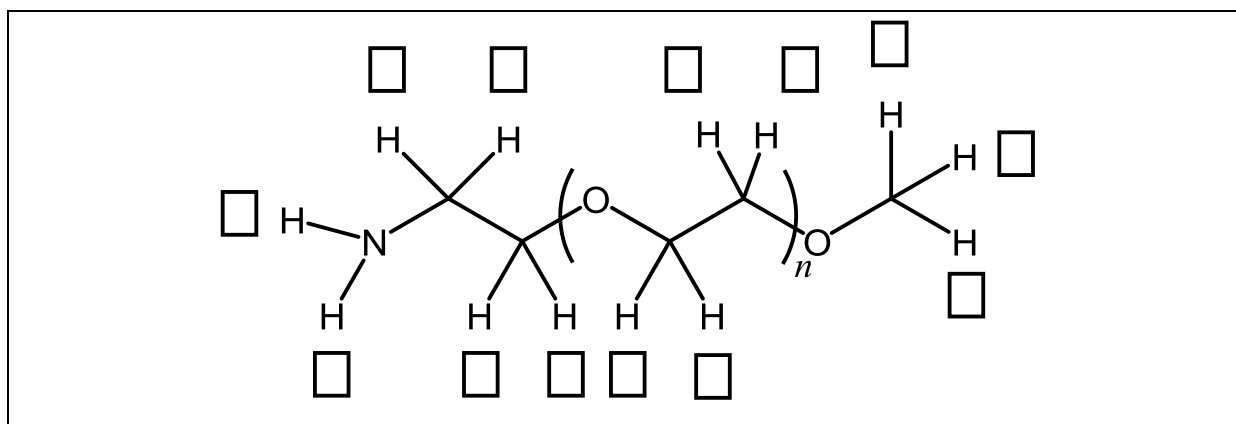


I den första delen kommer vi att titta på den vattenlösliga polymeren **1** ( $\alpha$ -methoxy- $\omega$ -aminopolyethyleneglycol). Ett  $^1\text{H}$  NMR-spektrum av **1** (DMSO- $d_6$ , 60 °C, 500 MHz) ger följande signaler:

| Index | $\delta$ (ppm) | Topparea |
|-------|----------------|----------|
| a     | 2,7*           | 0,6      |
| b     | 3,3            | 0,9      |
| c     | 3,4            | 0,6      |
| d     | $\sim 3,5$     | 133,7    |

Tabell 1: \*i närvaro av  $\text{D}_2\text{O}$ , kommer signalen vid 2,7 ppm att försvinna.

- Matcha**  $^1\text{H}$  NMR-signalerna (a, b, c, d) från Tabell 1 med följande protonmiljöer. I varje ruta skriver du in det index du valt.





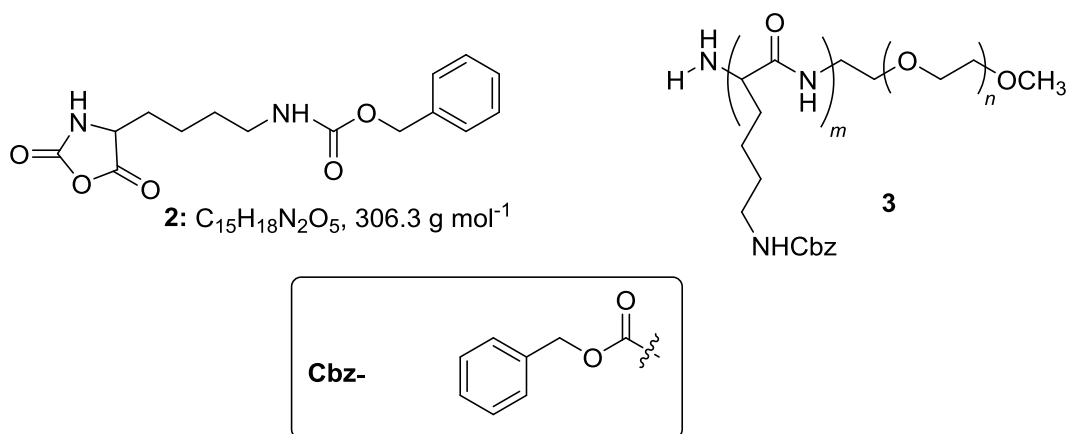
2. **Uttryck** medelpolymerisationsgraden  $n$  som en funktion av arean  $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$  för NMR-toppen av den repeterande enheten och arean  $A_{\text{OCH}_3}$  för NMR-toppen som erhålls från metylgruppen i änden av polymeren. **Bestäm**  $n$ .

$$n =$$

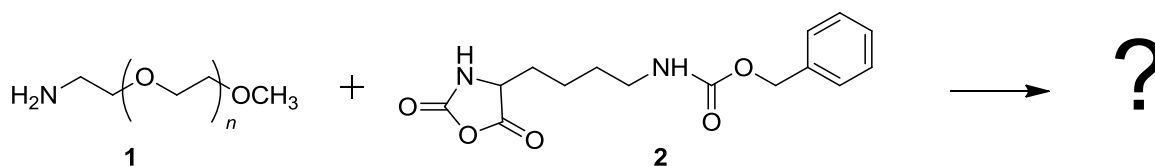
Om du inte kan bestämma  $n$ , kan värdet  $n = 100$  användas under resten av uppgiften.

### Studie av en tvåblocks-sampolymer

Syntesen av det andra blocket av sampolymeren utförs genom en reaktion mellan **1** och **2** ( $\epsilon$ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride). Detta ger tvåblock-sampolymeren **3**.

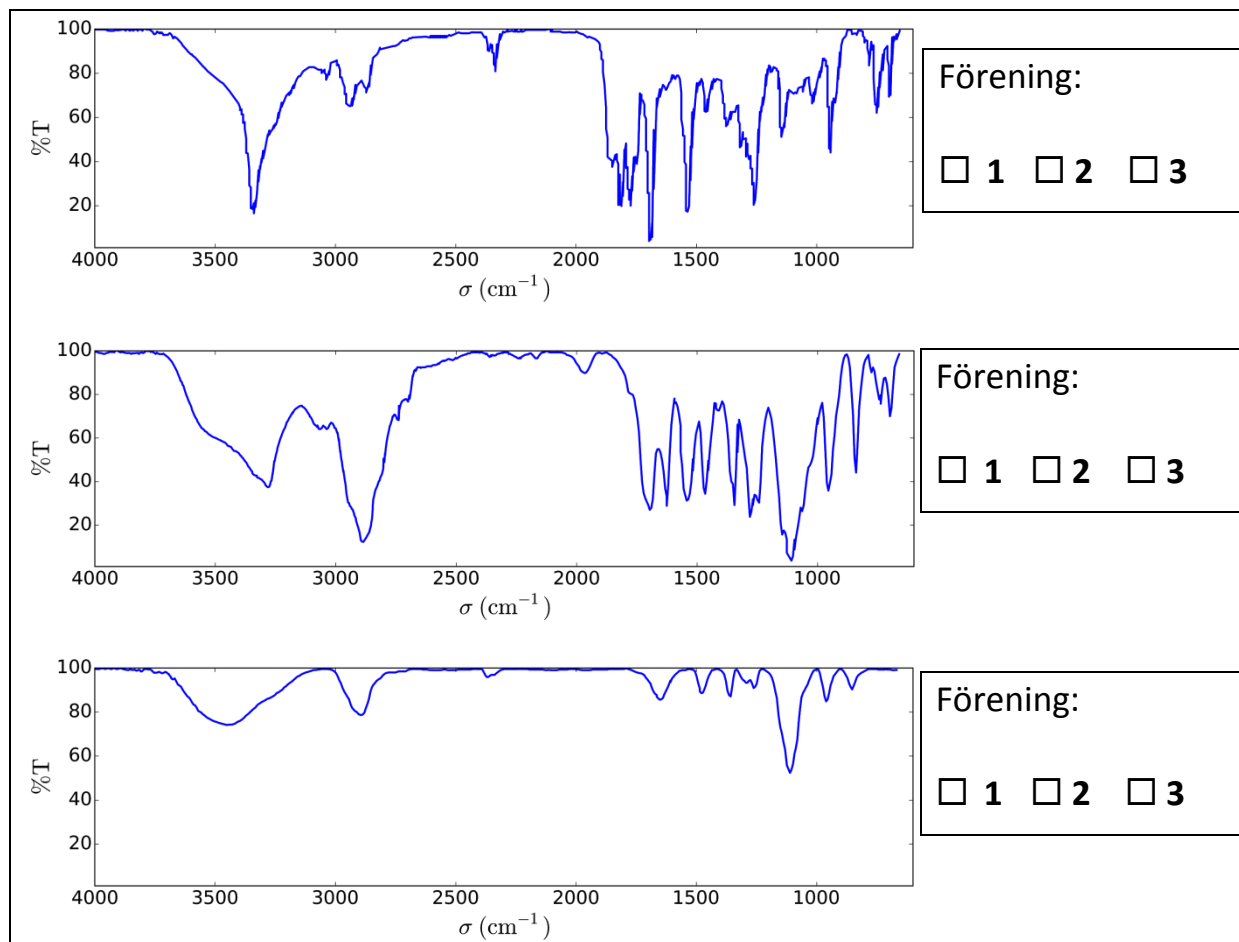


3. **Rita** mellanprodukten (intermediären) som bildas i den första reaktionen vid addition av **1** till **2**. Det andra steget i reaktionsmekanismen leder till att det bildas en molekyl i gasform, **G**. **Rita** dess molekylstruktur.

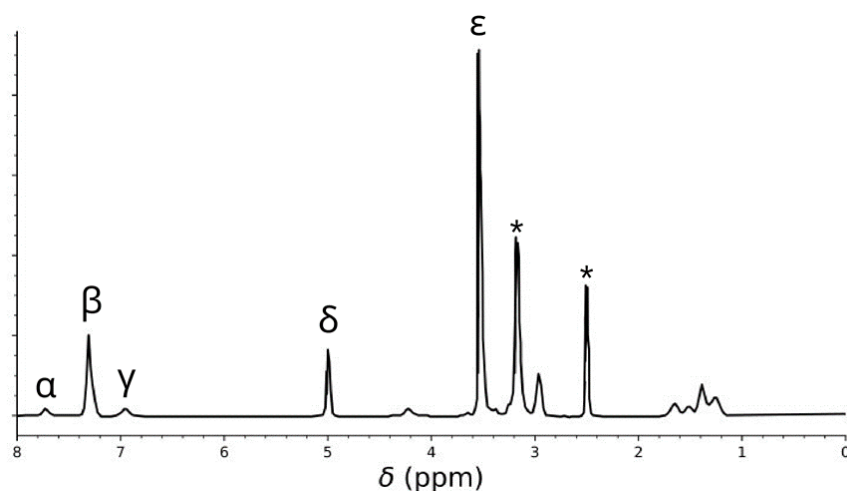


**G:**

4. Infraröd (IR)-mätningar genomförs för att kunna karaktärisera föreningarna. **Matcha** följande tre IR-spektra med föreningarna **1**, **2** och **3**.



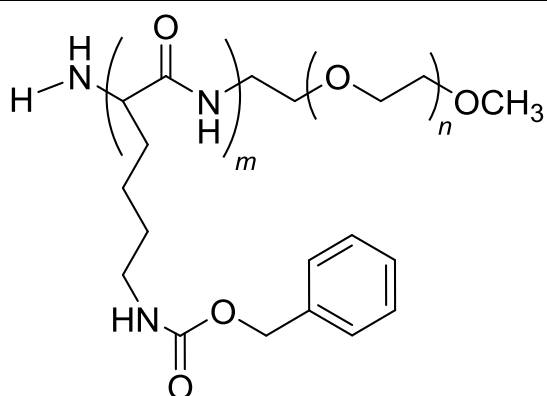
5. Ett  $^1\text{H}$  NMR-spektrum av sampolymer **3** (i  $\text{DMSO-}d_6$ , vid 60 °C, 500 MHz) visas i Fig. 1. Med hjälp av flera eller alla NMR-signalernas toppareor som du hittar i tabell 2, ska du bestämma antalsmedelmolekylmassan ("number average molar mass")  $M_n$ , för sampolymer **3** med hänsyn till  $n$  från deluppgift 2. **Ringa in** de atomgrupper som du använt och **markera** cirkla med deras korresponderande symboler ( $\alpha$ ,  $\beta$ ...) vid dina beräkningar.



Tabell 2

| Topp       | Area |
|------------|------|
| $\alpha$   | 22,4 |
| $\beta$    | 119  |
| $\gamma$   | 23,8 |
| $\delta$   | 47,6 |
| $\epsilon$ | 622  |

Fig. 1 – signaler markerade med\* motsvarar lösningsmedlet och vatten.


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

Ange ditt svar med två decimalers noggrannhet.

Reaktionen mellan **1** och **2** ger sampolymeren **3a** efter 20 h, **3b** efter 25 h och **3c** efter 30 h reaktion vid 40 °C. Analysresulten från size-exclusion chromatography (SEC) visas i Fig. 2.

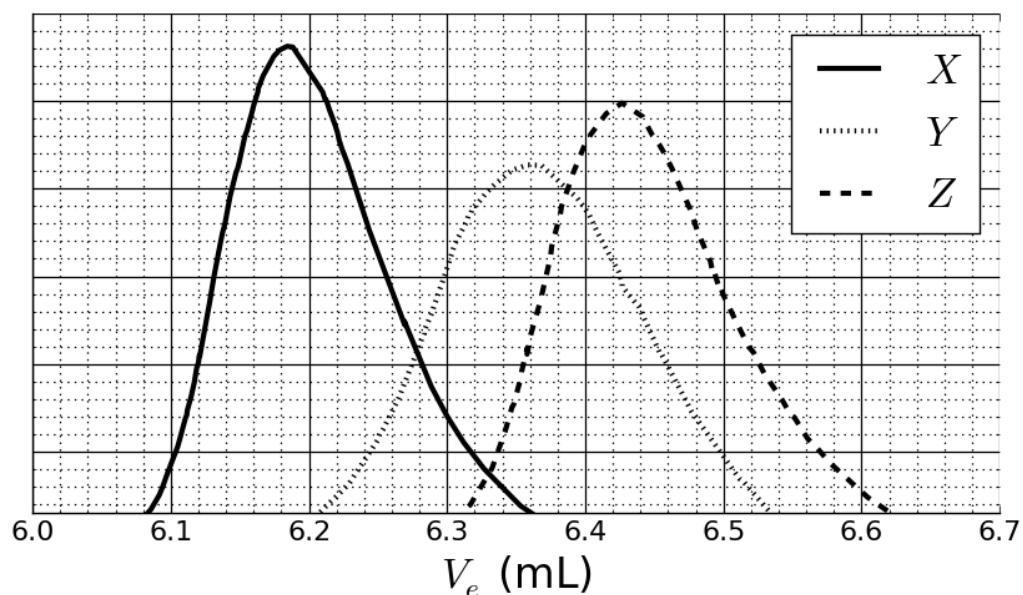


Fig. 2 – SEC-kromatogram av **3a**, **3b** och **3c** som en funktion av elueringsvolymen,  $V_e$ .

6. **Matcha** signalerna i Fig. 2 med sampolymererna **3a**, **3b** och **3c**.

|            |                            |                            |                            |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>3a:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3b:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3c:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |

Kromatogrammet kan kalibreras genom att jämföra med kromatogrammet (Fig. 3) för en blandning av standardpolymerer med kända massor (3, 30, 130, 700 och 7000 kg mol<sup>-1</sup>).

Det logaritmiska värdet av molmassan ger en linjär funktion av elueringsvolymen,  $V_e$ .

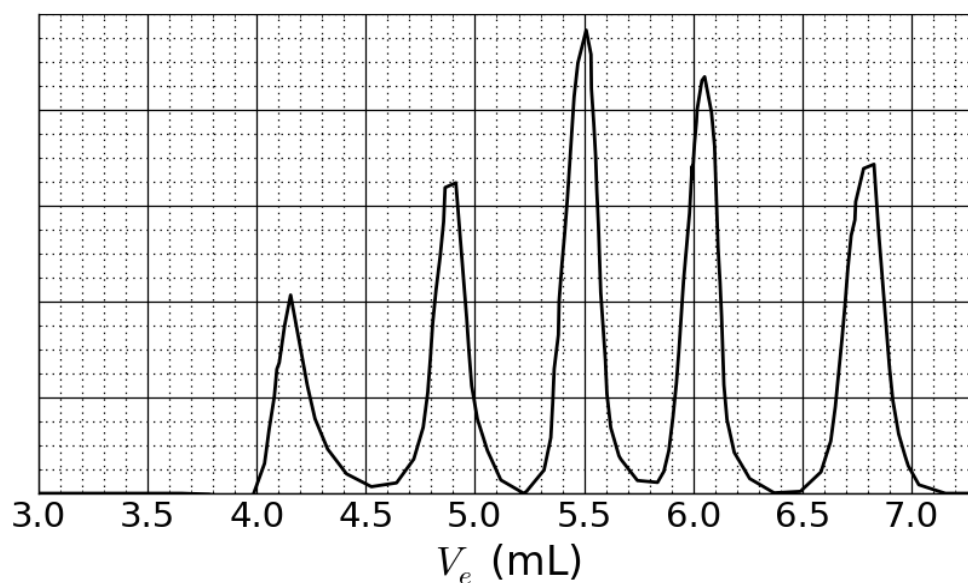
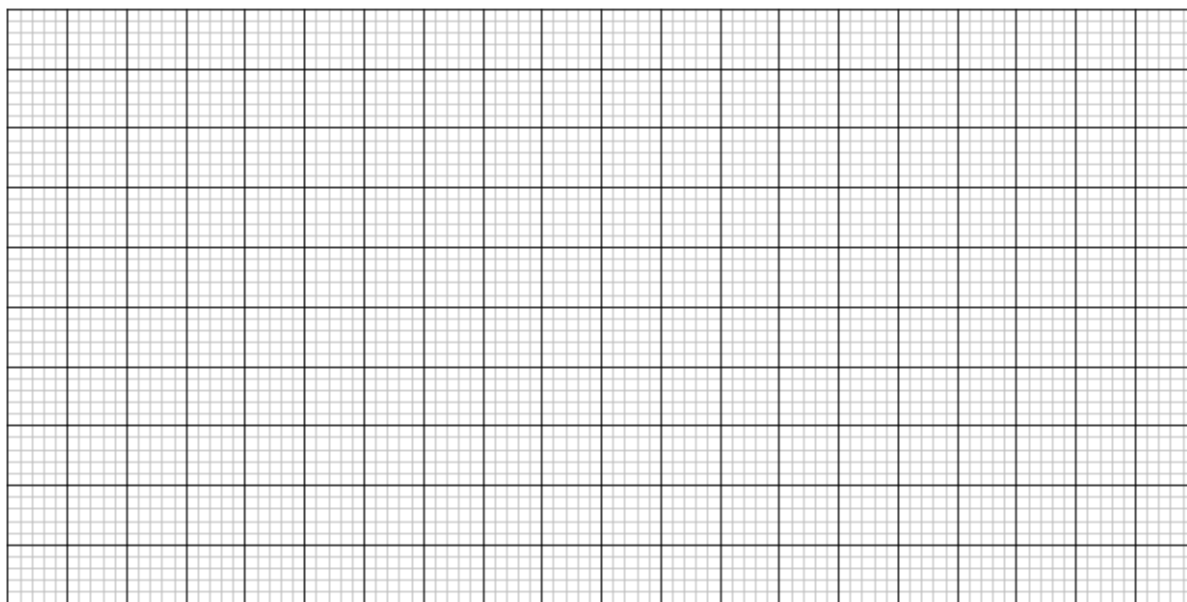


Fig. 3 – SEC-kromatogram från en blandning av standardlösningar.

7. Baserat på SEC-kurvorna i Fig. 2 och 3, ska du **bestämma**  $V_e$  för den polymer som korresponderar till kurva X och använda den för att **uppskatta** polymerisationsgraden  $m$  för det andra blocket. **Visa** dina beräkningar; du får använda din räknare eller plotta en graf.

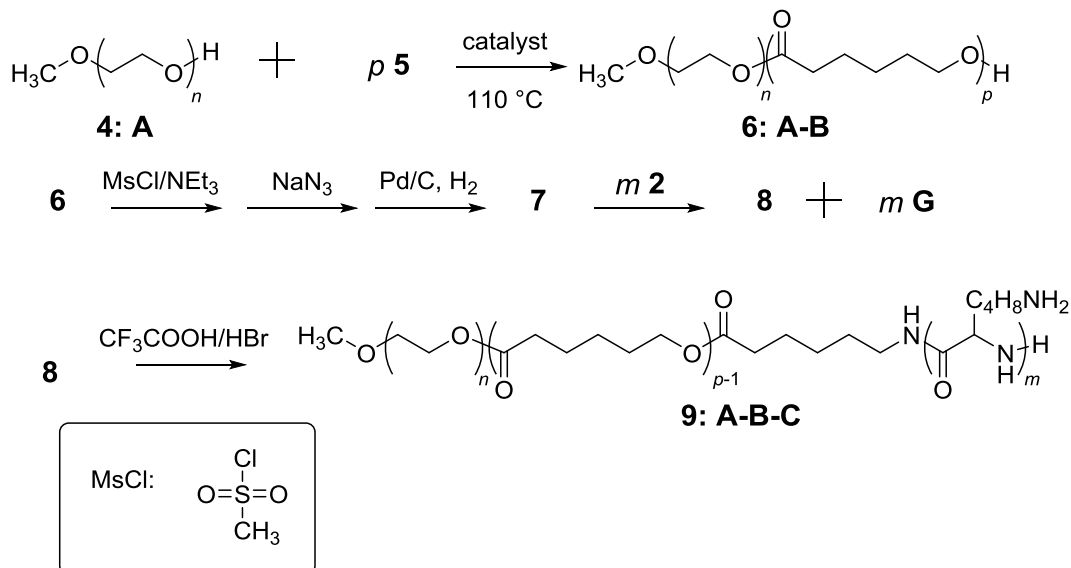
$V_e =$                       ml



$m =$

## Syntes av en treblocks sampolymer

För biologiska tillämpningar med micellbildning kan man syntetisera en treblock-sampolymer **9** genom att introducera ett mittenblock **B**, och använda monomer **5**.



8. **Rita** strukturformler för ämnena **5**, **7** och **8**.

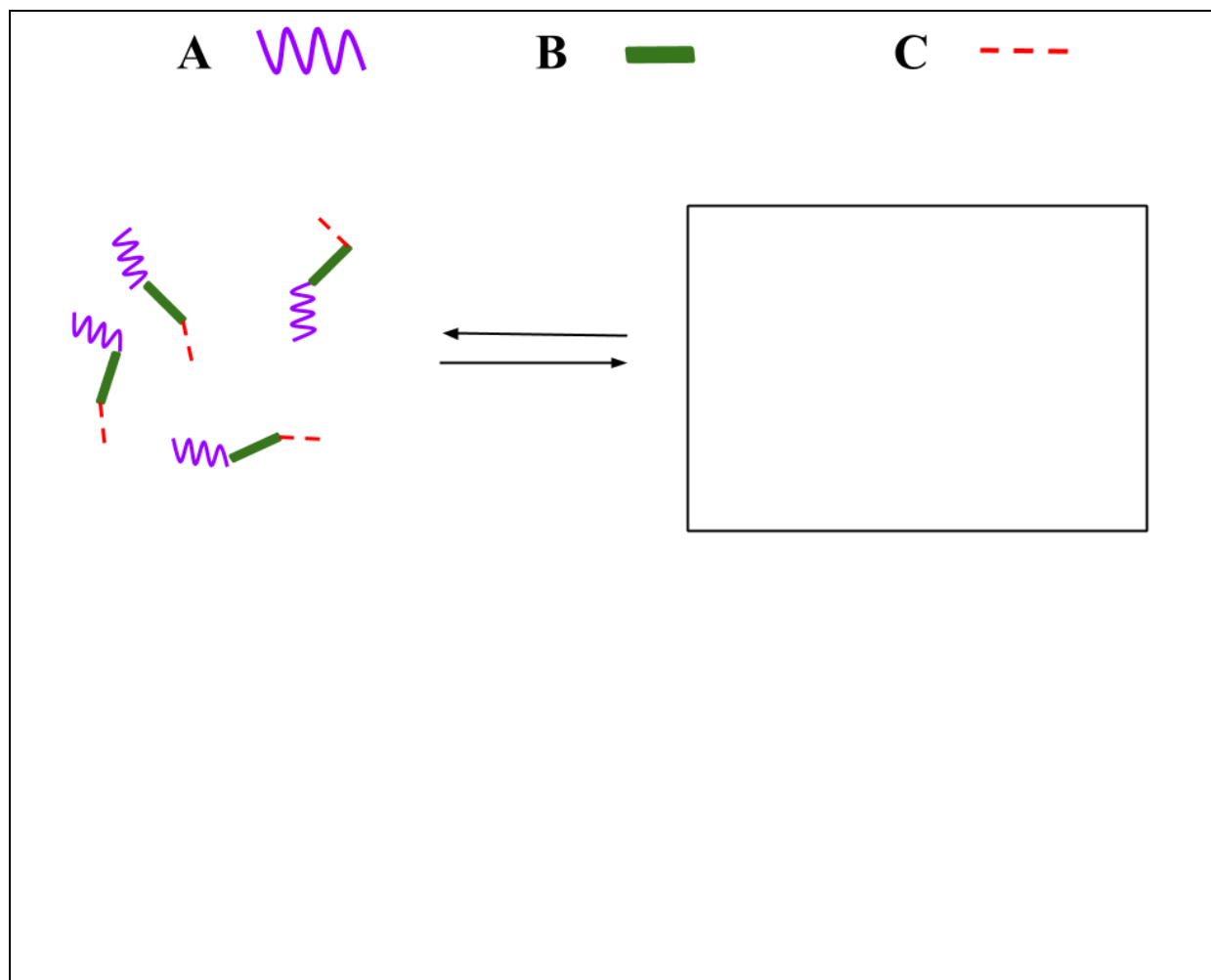
**5** (inget annat än **6:A-B** bildas)

**7** (en gas bildas i det sista steget)

**8**

9. Amfifila block-sampolymerer, som **9: A-B-C**, kan användas för medicinska tillämpningar eftersom de organiserar sig (self-assemble) som miceller i vatten (pH = 7), och de kan användas som läkemedelsbärare. **Koppla** varje block av sampolymeren till en egenskap. **Skissa** en micellstruktur som endast innehåller 4 polymerkedjor.

|           |                                   |                                   |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>A:</b> | <input type="checkbox"/> hydrofob | <input type="checkbox"/> hydrofil |
| <b>B:</b> | <input type="checkbox"/> hydrofob | <input type="checkbox"/> hydrofil |
| <b>C:</b> | <input type="checkbox"/> hydrofob | <input type="checkbox"/> hydrofil |



## Uppgift T7: Cirkulär rörelse i en [2]katenan

| Uppgift | Deluppgift | 1 | 2  | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | Totalt |
|---------|------------|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|--------|
| T7      | Maxpoäng   | 4 | 12 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 | 8 | 4 | 5  | 5  | 54     |
|         | Din poäng  |   |    |   |   |   |   |   |   |   |    |    |        |

2016 års nobelpris i kemi gavs till J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart och B. L. Feringa ”for the design and synthesis of molecular machines”. Ett exempel på dessa är [2]katenan, en molekyler som består av två sammankopplade ringar. I detta system innehåller den ena makrocykeln en tvåtandad fenantrolin-ligand och den andra makrocykeln två ligander: en fenantrolin och en tretandad terpyridin-ligand. En kopparjon koordinerar till en ligand från varje makrocykel. Beroende på vilket oxidationstal koppar har (+I eller +II) kan två konfiguration fås (Fig. 1).

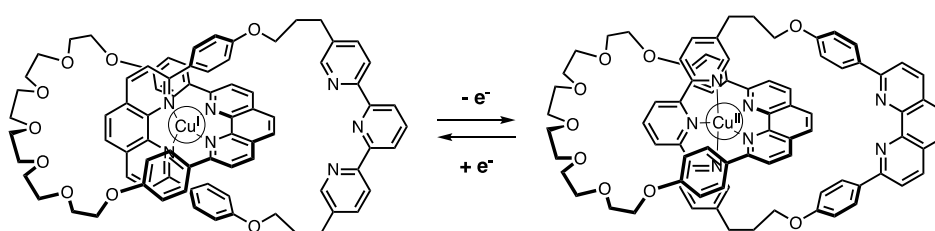
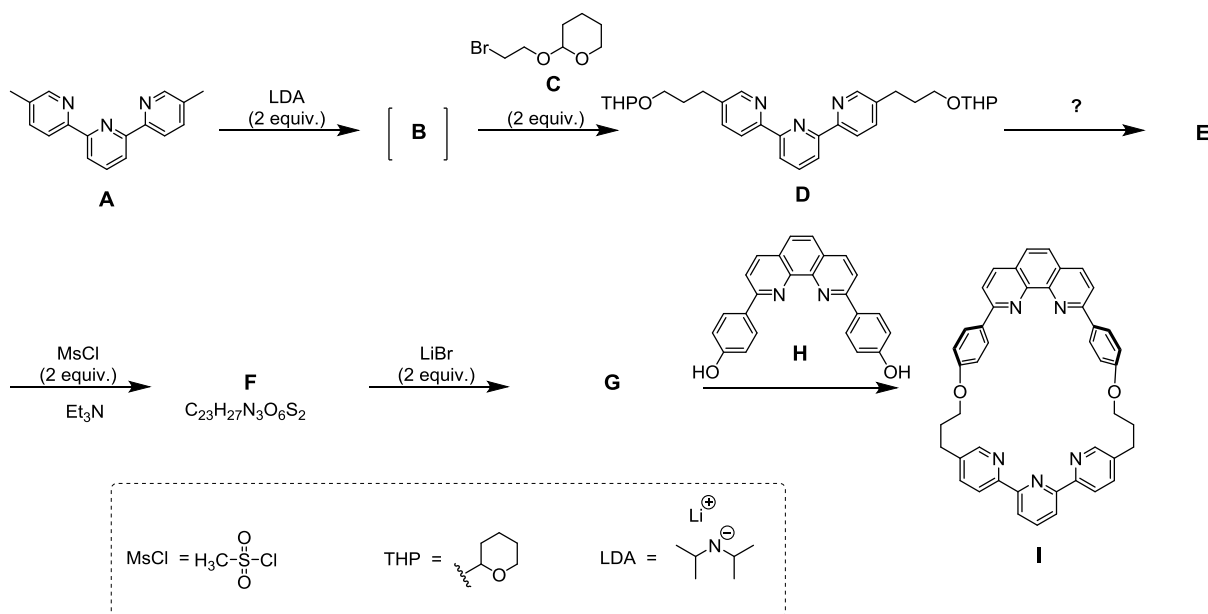


Fig. 1 – Multistabilitet hos en ring i [2]katenan.

Syntesen för makrocykeln är följande:



1. Rita strukturen för B.

B



2. **Rita** strukturen för **E**, **F**, och **G**.

**E**

**F**

**G**

3. **Välj** den eller de av följande reaktionsbetingelser som kan ge **E** från **D**:

- ☐  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- ☐  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ , THF

4. I denna syntesstrategi används  $\text{MsCl}$  för att erhålla:

- ☐ en lämnande grupp
- ☐ en skyddsgrupp
- ☐ en deaktiverande grupp
- ☐ en riktande grupp

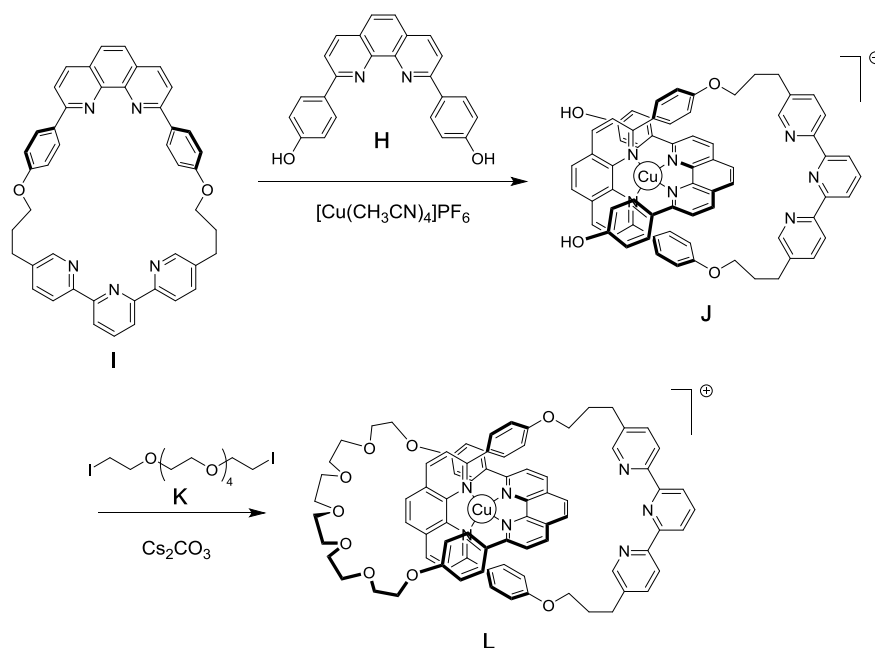
5. **G** erhålls genom reaktion mellan **F** och  $\text{LiBr}$  i aceton. Denna reaktion är en:

- ☐ elektrofil aromatisk substitution
- ☐ nukleofil aromatisk substitution
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}2$

6. Rita övergångstillståndet (transition state) för det hastighetsbestämmande steget i reaktionen **F** → **G**, visa 3D-geometrin. Visa endast för ett reaktionscentrum. Den resterande kolkedjan kan representeras som en R-grupp.

Övergångstillstånd (Transition state):

Syntesen av [2]katenan, **L**, utnyttjar ”template”-effekten hos ett kopparkomplex:



7. **Skriv ned** den fullständiga elektronkonfigurationen för  $\text{Cu}(0)$  i grundtillståndet. Ange oxidationstalet hos  $\text{Cu}$  i komplexet **J** samt skriv ned elektronkonfigurationen för den fria  $\text{Cu}$ -jonen motsvarande den i **J**.

Elektronkonfiguration för  $\text{Cu}(0)$ :

Oxidationstal hos  $\text{Cu}$  i **J**:

Elektronkonfiguration för  $\text{Cu}$  i **J**:

8. **Kryssa i** den geometri som kopparjonen i **L** har. Antag ideal geometri hos liganderna kring kopparcentrat, rita elektronnivåerna för d-orbitalerna inom ramen för kristallfältteori. Fyll i orbitaldiagrammet. **Ange** det maximala värdet på spinnet ( $S$ ) för detta komplex.

Geometrin kring Cu i **L** är:

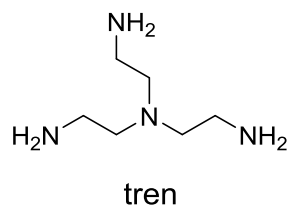
- ☐ Oktaedrisk  
☐ Tetraedrisk  
☐ Plankvadratisk  
☐ Trigonal bipyramidal

Splittring och ifyllning av d-orbitaler:

$S =$

9. **Välj** den eller de föreningar som kan avlägsna kopparjonen från **L** för att erhålla fri [2]katenan:

- ☐  $\text{CH}_3\text{CN}$   
☐  $\text{NH}_4\text{PF}_6$   
☐  $\text{KCN}$   
☐ tren



I [2]katenan, **L**, kan kopparjonen finnas i två oxidationstal (+I) eller (+II), och de två har olika koordinationsfärer (tetra- respektive penta-koordinerade).

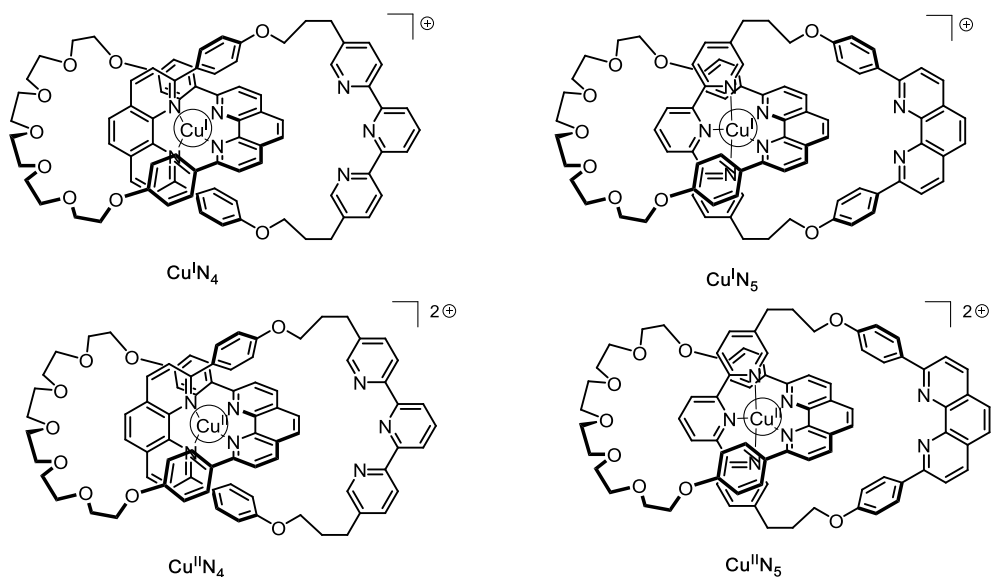


Fig. 2 – Tillstånd för [2]katenan **L**

Stabiliteten hos Cu(I)-komplex kan bestämmas genom att jämföra deras elektronstruktur med den hos ädelgaser.

10. **Fyll i** de tomma platserna med en siffra eller ett kryss:

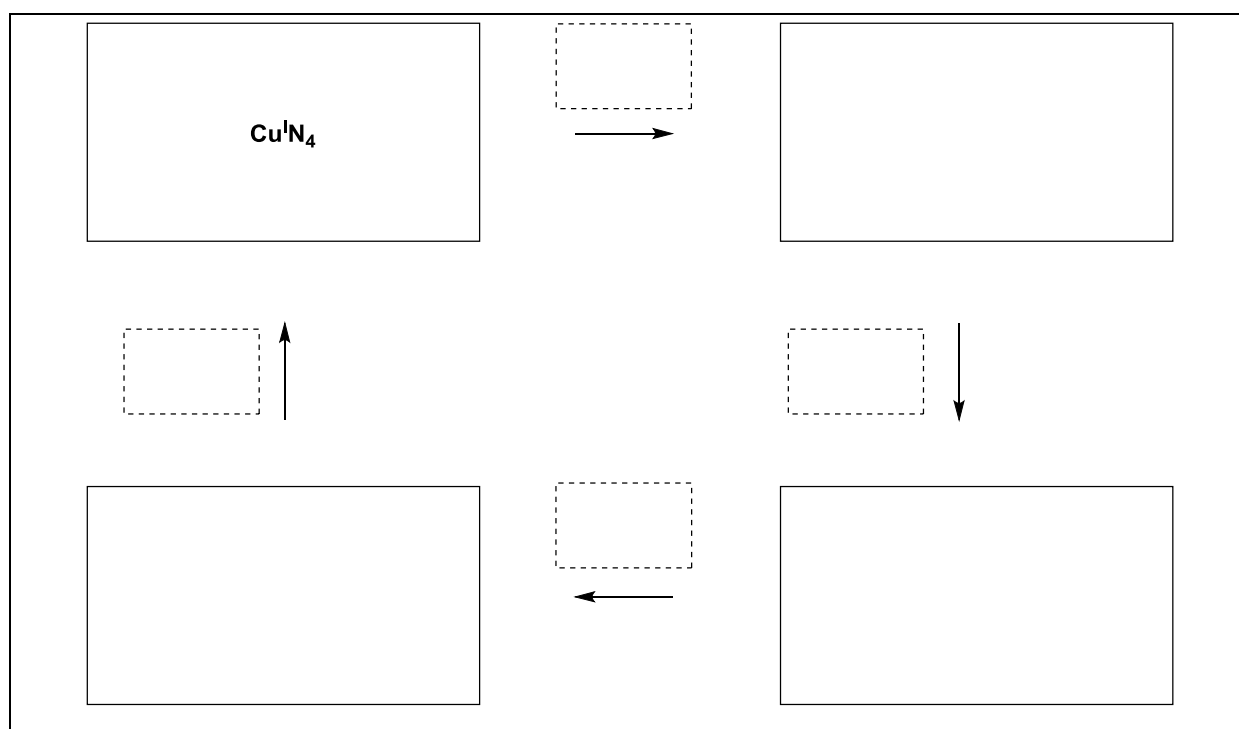
Cu<sup>I</sup>N<sub>4</sub> komplexet har ... elektroner i sin koordinationsfär kring metallen.

Cu<sup>I</sup>N<sub>5</sub> komplexet har ... elektroner i sin koordinationsfär kring metallen.

Cu<sup>I</sup>N<sub>4</sub> komplexet är ☐ mer / ☐ mindre stabilt än Cu<sup>I</sup>N<sub>5</sub> komplexet.

11. **Fyll i** rutorna med komplexen från Fig. 2 samt **färdigställ** sekvensen för att få elektrokemisk kontroll över systemet genom att använda följande notationer för de streckade rutorna:

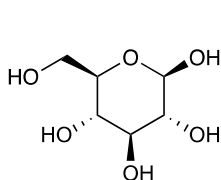
 (rotation); + e<sup>-</sup> ; - e<sup>-</sup>.



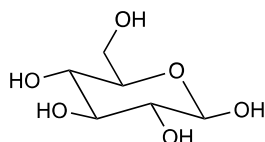
| Uppgift  | Deluppgift | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | Totalt |
|----------|------------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|--------|
| T8<br>6% | Maxpoäng   | 2 | 6 | 2 | 2 | 11 | 2 | 4 | 3 | 4 | 2  | 6  | 8  | 2  | 6  | 4  | 64     |
|          | Din poäng  |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |        |

## Uppgift T8: Identifikation och syntes av inositoler

I den här uppgiften definierar vi ”3D-strukturer” och ”perspektivstrukturer” så som visas för  $\beta$ -glukos i figuren nedan.



3D structure



perspective formula

Inositoler är 1,2,3,4,5,6-cyklohexanhexoler. Några av dessa kolbaserade ringar, särskilt *myo*-inositol, förekommer i en rad olika biologiska processer.

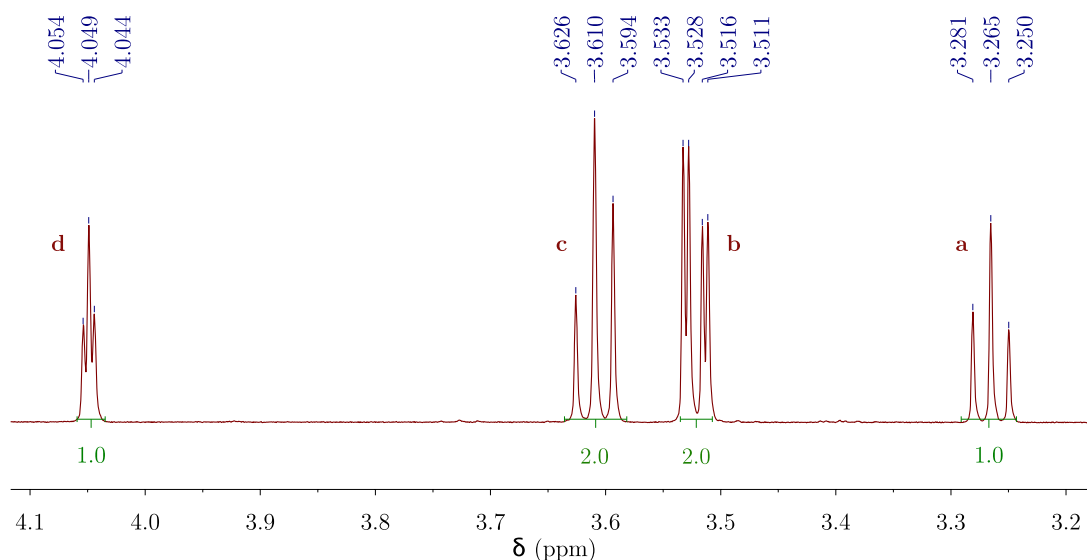
### Strukturen för *myo*-inositol

1. **Rita** strukturformeln för inositoler, utan att ange någon stereokemi.

I denna familj av molekyler finns 9 olika stereoisomerer, med enantiomerer inkluderat.

2. **Rita** alla 3D-strukturer för de stereoisomerer som är optiskt aktiva.

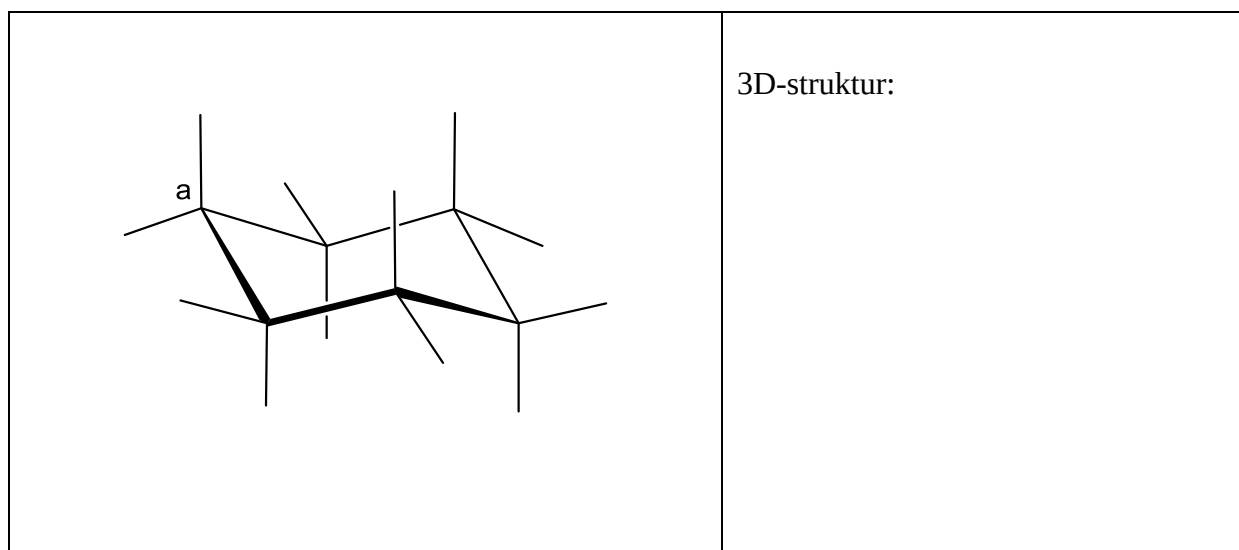
Strukturen för en viss inositol, benämnd *myo*-inositol, studeras sedan. Endast av en dess stolkonformationer (chair conformation) dominerar och vars struktur kan bestämmas från dess  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum. Spektrat nedan erhöles vid 600 MHz i  $\text{D}_2\text{O}$ . Inga andra signaler från föreningen kan ses i spektrat. Integralerna anges i spektrat under varje signal.



3. Ge summaformeln för den dominerande föreningen i detta prov som erhålls från *myo*-inositol och är i överensstämmelse med antalet protoner som ses i  $^1\text{H}$ -NMR-spektrum.

4. Baserat på antalet protonsignaler och dess integraler, ange hur många symmetriplan denna molekyl har.

5. Färdigställ följande perspektivstruktur för den mest stabila konformationen av *myo*-inositol. Indikera varje väte med motsvarande bokstav (**a**, **b**, **c** eller **d**) som hör ihop med NMR-spektrat ovan. Proton **a** måste sitta på kol **a** i följande representation. Rita också dess 3D-struktur.

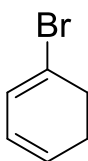




7. **Rita** 3D-strukturen för **4**.

**4**

8. Reaktionen som leder till **5** sker på den dubbelbindning som har högst elektrondensitet. Betrakta strukturen för 1-brom-1,3-cyklohexadien nedan, som är en substruktur av **4**. **Ringa in** dubbelbindningen med högst elektrondensitet. **Representera** i separata strukturer, alla elektroniska effekter härstammande från brom.



9. **Rita** 3D-strukturen för den dominerande diastereoisomeren av **5**.

**5**

10. Ge totala antalet stereoisomerer av **5** som är möjligt i denna syntes utgående från enantiomerisk ren förening av **1**.

11. För steget **5**  $\rightarrow$  **6**, kan ytterligare en produkt med samma summaformel, betecknad **6'**, erhållas. **Rita** 3D-strukturer för **6** och **6'**.

**6**

**6'**



12. **Rita** 3D-strukturerna för de dominerande diastereoisomererna av **8** och **9**.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>8</b> | <b>9</b> |
|----------|----------|

13. **Välj** korrekta betingelser **A** för att erhålla **2**.

- ☐ H<sub>2</sub>, Pd/C  
☐ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HF  
☐ HCOOH, H<sub>2</sub>O  
☐ BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>

14. Om brom inte hade varit närvarande i förening **1**, hade en annan stereoisomer till **2** erhållits. Stereoselektiviteten för reaktionerna som sker är detsamma som tidigare och samtliga steg involverar samma antal ekvivalenter som syntesen för **2**. **Rita** 3D-strukturen för den stereoisomer som bildas och **ange** vilken typ av relation den har till **2**.

- ☐ enantiomerer  
☐ epimerer  
☐ diastereoisomerer  
☐ atropoisomerer

15. I syntesen av **2** från **1**, **välj** det (eller de) steg som involverar borttagandet av skyddsgrupper eller riktande grupper.

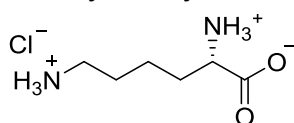
- ☐ **1** → **4**  
☐ **4** → **5**  
☐ **5** → **6**  
☐ **6** → **7**  
☐ **7** → **8**  
☐ **8** → **9**  
☐ **9** → **2**

| Uppgift | Deluppgift | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6  | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Totalt |
|---------|------------|---|---|---|---|---|----|---|---|---|----|----|----|----|--------|
| T9      | Maxpoäng   | 2 | 2 | 4 | 3 | 2 | 17 | 1 | 1 | 2 | 4  | 2  | 2  | 2  | 44     |
|         | Din poäng  |   |   |   |   |   |    |   |   |   |    |    |    |    |        |

## Uppgift T9: Syntes av levobupivacain

### Del I.

Det lokala bedövningsmedlet bupivacain (handelsnamn Marcaine) är på World Health Organization List of Essential Medicines. Idag används medicinen i form av en racemisk blandning, men det visade sig nyligen att en av enantiomererna av bupivacain, levobupivacain, är mindre farligt för hjärtat och är därmed mer säker att använda än racematet. Levobupivacain kan syntetiseras från den naturliga aminosyran L-lysin.



L-Lysine hydrochloride

1. **Bestäm** den absoluta konfigurationen hos stereocentrat i L-lysin-hydroklorid och motivera ditt svar genom att rangordna substituenternas olika prioritet.

|                            |                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Konfiguration:             | Prioritet 1 > 2 > 3 > 4:                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <input type="checkbox"/> R |                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> S | <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><br/></div> <div style="text-align: center;"><br/></div> <div style="text-align: center;"><br/></div> <div style="text-align: center;"><br/></div> </div> |

2. Prefixet L i L-lysin hänvisar till den relativa konfigurationen. **Kryssa i** alla korrekta påståenden:

- ☐ Alla naturliga L-aminosyror är levoroterande.

☐ Naturliga L-aminosyror kan vara både levoroterande eller dextroroterande.

☐ Alla naturliga L-aminosyror är (S).

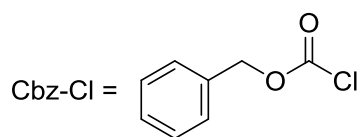
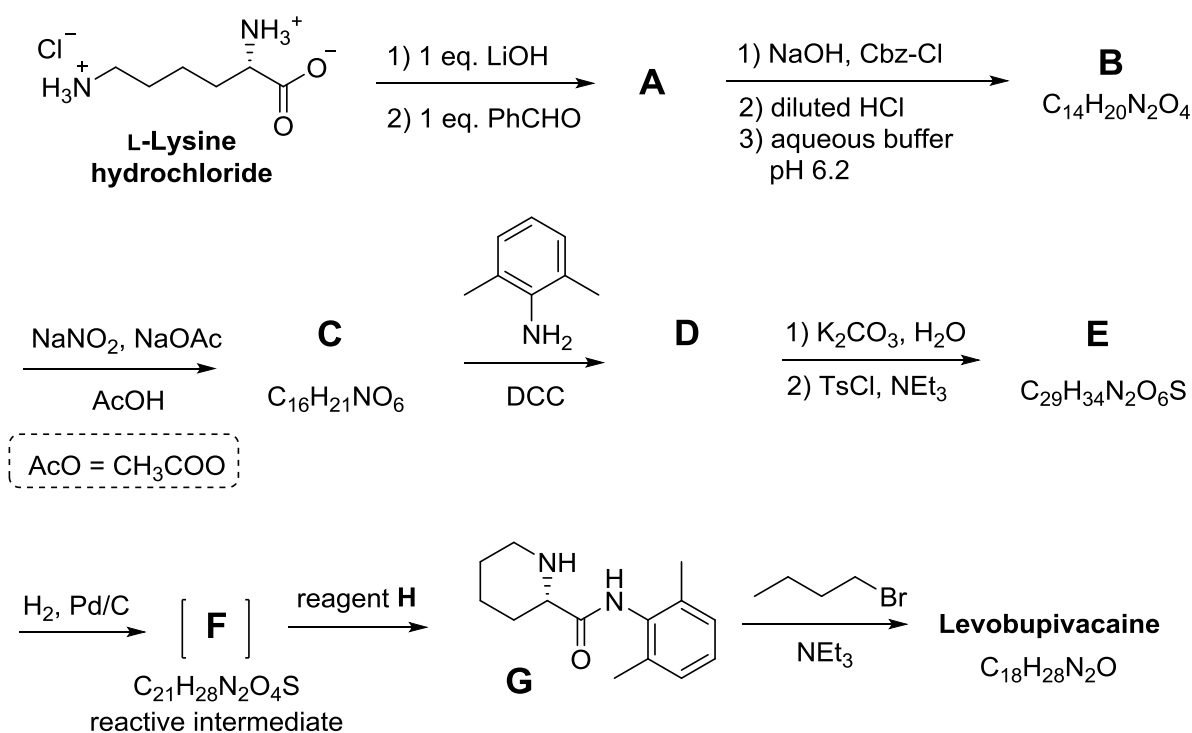
☐ Alla naturliga L-aminosyror är (R).

Vanligtvis vill vi att endast en av aminogrupperna i L-lysin ska reagera. Ett  $\text{Cu}^{2+}$ -salt med ett överskott av hydroxidjoner i vattenlösning kan selektivt hindra reaktiviteten för en av aminogrupperna. Efter att komplexet har bildats är endast den icke-komplexbundna  $\text{NH}_2$ -gruppen tillgänglig för reaktion.

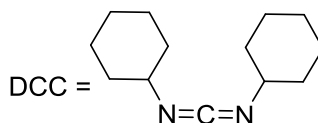
3. L-lysin är här en tvåtandad ligand, och två molekyler L-lysin koordinerar till en  $\text{Cu}^{2+}$ -jon i närvaro av hydroxidjoner i vattenlösning, **rita** strukturen för detta komplex.

Komplex

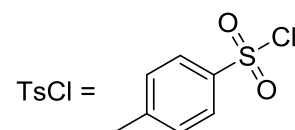
Som tur är, i syntesen av levobupivacain nedan, reagerar samma aminogrupp även utan  $\text{Cu}^{2+}$ -salt.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

Från och med nu kan du använda förkortningarna så som visas i schemat ovan.

4. Rita strukturen för förening **A**, inkludera stereokemin.

**A**

5. Omvandlingen av L-lysin till **A** är (välj det eller de korrekta svar(en)):

- ☐ En enantioselektiv reaktion  
☐ En enantiospecifik reaktion  
☐ En regioselektiv reaktion

6. **Rita** strukturerna för föreningarna **B-F**, inkludera även stereokemin.

|                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>B</b> $C_{14}H_{20}N_2O_4$  | <b>C</b> $C_{16}H_{21}NO_6$    |
| <b>D</b>                       | <b>E</b> $C_{29}H_{34}N_2O_6S$ |
| <b>F</b> $C_{21}H_{28}N_2O_4S$ |                                |

7. Vilken roll har DCC i omvandlingen av **C** till **D**?

- ☐ Skyddsgrupp för aminogruppen.
- ☐ Skyddsgrupp för hydroxylgruppen.
- ☐ Aktiveringsreagens för amidbildning.

8. TsCl används i syntesen för att möjliggöra:

- ☐ Nukleofil substitution av en aminogrupp.
- ☐ Elektrofil substitution av en aminogrupp.
- ☐ Nukleofil substitution av en hydroxylgrupp.
- ☐ Elektrofil substitution av en hydroxylgrupp.

9. **Kryssa i** samtliga reagens som kan användas som reagens **H**.

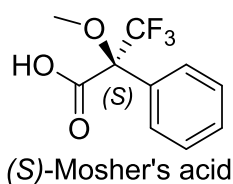
- |                                                         |                                                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Utspädd HCl                    | <input type="checkbox"/> Zn/HCl                         |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> Utspädd KMnO <sub>4</sub>      | <input type="checkbox"/> Utspädd NaOH                   |
| <input type="checkbox"/> SOCl <sub>2</sub>              | <input type="checkbox"/> PCl <sub>5</sub>               |

10. **Rita** strukturen för levobupivacain, inkludera stereokemin.

Levobupivacain C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

## Del II.

Syntesen av levobupivacain kräver att man utgår från enantiomeriskt ren L-lysin. Ett vanligt sätt att bestämma enantiomerisk renhet hos aminosyror är genom att omvandla dem till amider med Mosher's syra (se strukturen av (S)-isomeren nedan).



11. **Rita** strukturen för den amid som bildas när α-aminogruppen i L-lysin reagerar med (S)-Mosher's syra. Visa tydligt stereokemin hos varje kiralt centra.

12. **Hur många produkter** bildas från racemiskt lysin och (S)-Mosher's syra (när endast α-aminogruppen hos lysin reagerar)?

- |                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Två diastereoisomerer.                                       |
| <input type="checkbox"/> Fyra diastereoisomerer.                                      |
| <input type="checkbox"/> En racemisk blandning av två enantiomerer.                   |
| <input type="checkbox"/> Fyra föreningar: två enantiomerer och två diastereoisomerer. |

13. **Välj** den eller de metod(er) som kan användas för att kvantitativt bestämma enantiomerisk renhet av lysin efter dess reaktion med (S)-Mosher's syra:

- |                                               |
|-----------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> NMR-spektroskopi.    |
| <input type="checkbox"/> Vätskekromatografi.  |
| <input type="checkbox"/> Masspektrometri.     |
| <input type="checkbox"/> UV-vis-spektroskopi. |