

TEORETISKE OPPGAVER



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

Making science together!

26. juli 2019



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

Generelle instruksjer

- Oppgaveheftet består av 63 sider.
- Du kan begynne å skrive så snart du får beskjeden: Start.
- Du har 5 timer til å fullføre alle oppgavene.
- Alle resultater og svar må skrives tydelig med penn i den riktige boksen i heftet. Svar du skriver utenfor boksene blir ikke rettet.
- Hvis du trenger kladdeark, kan du bruke baksiden av arkene, men husk at det du skriver utenfor boksene ikke blir rettet.
- Bruk kun pennen og kalkulatoren du har fått utdelt.
- Du kan få se den offisielle engelske versjonen hvis du ber om det, men det er bare for å oppklare uklarheter.
- Hvis du vil forlate eksamenslokalet for å gå på do eller spise litt, holder du opp det riktige IChO-kortet. En eksamensvakt vil følge deg ut.
- For flervalgsoppgaver: Hvis du ombestemmer deg, fyller du boksen helt og tegner en ny tom rute ved siden av.
- Eksamensvakten vil gi beskjed når det er igjen 30 minutter av eksamenstiden.
- Du må stoppe umiddelbart når du får beskjeden: Stop. Hvis du skriver mer enn et halvt minutt etter beskjeden, vil besvarelsen din bli annullert.
- Når du har fått beskjeden: Stop, putter du hele heftet i konvolutten og blir sittende på plassen din. Eksamensvakten vil komme til deg for å lime igjen konvolutten mens du ser på. Eksamensvakten samler så inn konvolutten.

Lykke til!

Innhold

Eksamensheftet består av 9 individuelle oppgaver. Vektingen for hver oppgave er oppgitt i parentes.

Oppgave T1: Infinite well and butadiene	(6%)	s. 8
Oppgave T2: Hydrogen production by water-splitting	(7%)	s. 14
Oppgave T3: About silver chloride	(5%)	s. 21
Oppgave T4: From black powder to the discovery of iodine	(7%)	s. 26
Oppgave T5: Complexes for the formation of nanomachines	(8%)	s. 33
Oppgave T6: Characterization of a block-copolymer	(8%)	s. 42
Oppgave T7: Ring motion in a [2]catenane	(6%)	s. 50
Oppgave T8: Identification and synthesis of inositols	(6%)	s. 55
Oppgave T9: Synthesis of levobupivacaine	(7%)	s. 60

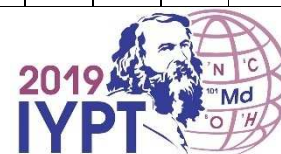
Fysiske konstanter og ligninger

I alle oppgavene kan du anta at aktiviteten til vandige spesier er tilnærmet den samme som konsentrasjonen i mol L⁻¹. I formlene og uttrykkene er standardkonsentrasjonen $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ utelatt.

Avogadro's constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard pressure:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Zero of the Celsius scale:	273.15 K
Faraday constant:	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	1 W = 1 J s ⁻¹
Kilowatt hour:	1 kWh = 3.6 · 10 ⁶ J
Planck constant:	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Speed of light in vacuum:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementary charge:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electron-volt	1 eV = 1.6022 · 10 ⁻¹⁹ J
Electrical power:	$P = \Delta E \times I$
Power efficiency:	$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$
Planck-Einstein relation:	$E = hc/\lambda = h\nu$
Ideal gas equation:	$pV = nRT$
Gibbs free energy:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Reaction quotient Q for a reaction $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
Henderson–Hasselbalch equation:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
Nernst–Peterson equation:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
where Q is the reaction quotient of the reduction half-reaction	at $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$
Beer–Lambert law:	$A = \epsilon lc$
Rate laws in integrated form:	
- Zero order:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
- First order:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
- Second order:	$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$
Half-life for a first order process:	$\frac{\ln 2}{k}$
Number average molar mass M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Mass average molar mass M_w :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Polydispersity index I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

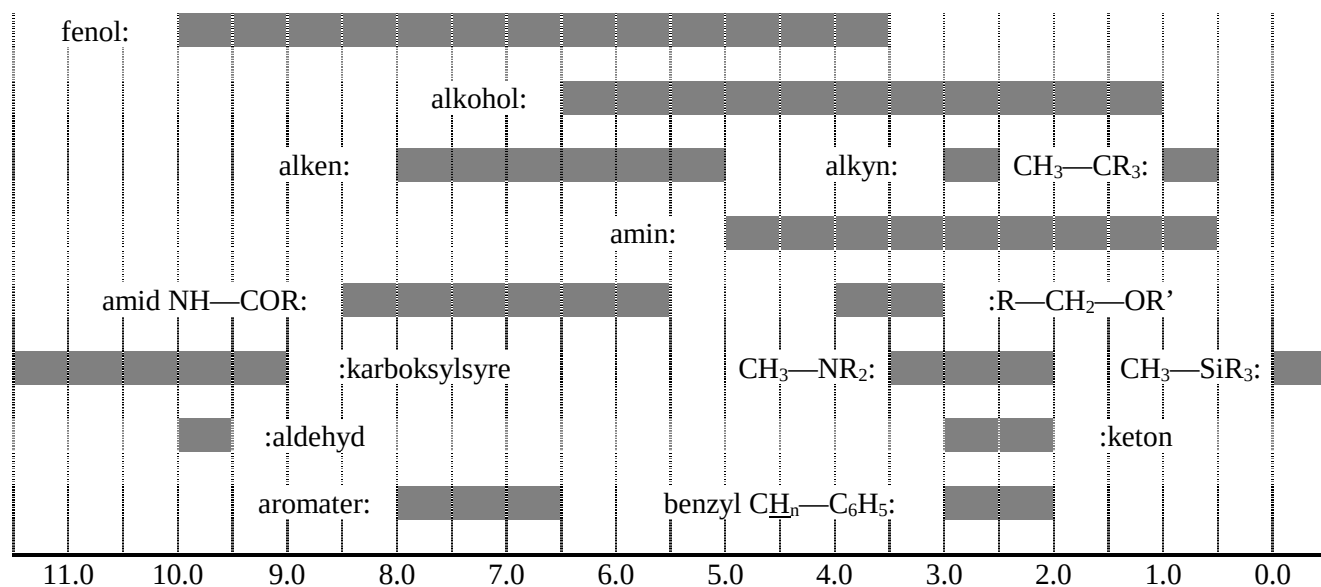
Det periodiske system

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
			57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
			89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



^1H NMR

Kjemisk skift for hydrogen (i ppm / TMS)



H-H koblingskonstanter (i 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 fri rotasjon: 6-8 ax-ax (sykloheksan): 8-12 ax-eq eller eq-eq (sykloheksan): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	fri rotasjon: < 0.1 ellers (fastlåst): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = ekvatorial, ax = aksial

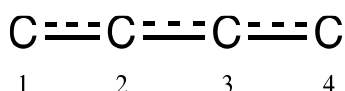
Tabell for IR spektroskopi

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

Oppgave T1 6%	Spørsmål	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Totalt
	Poeng	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Resultat												

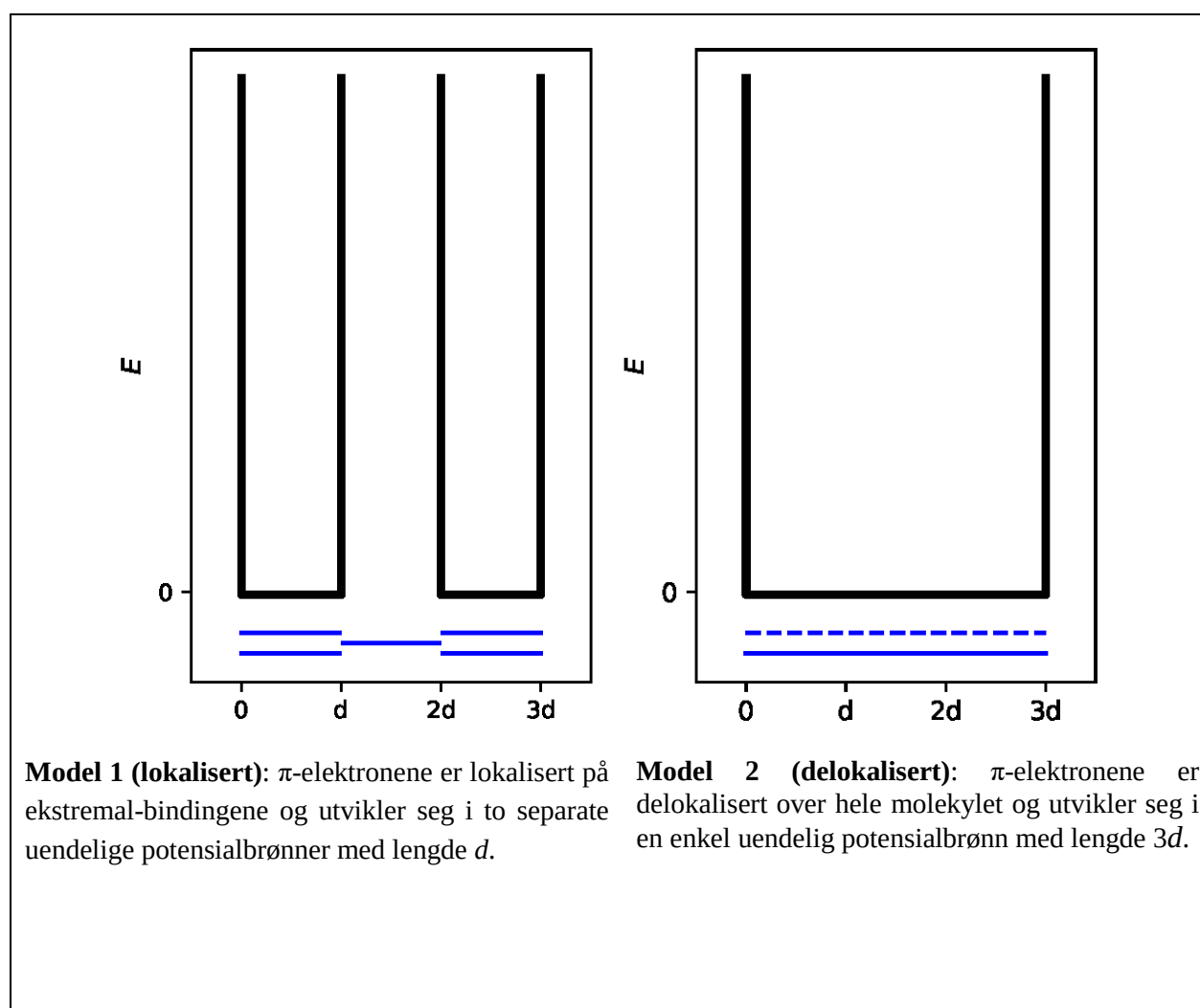
Oppgave T1: Uendelig potensialbrønn og butadien

Buta-1,3-dien-molekylet skrives ofte med alternerende enkelt- og dobbeltbindinger $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, men den kjemiske reaktiviteten stemmer ikke med denne beskrivelsen, og π -elektronene beskrives bedre gjennom at de fordeles over de tre bindingene:



Dette systemet kan modelleres som en 1D-boks (dvs. uendelig potensialbrønn) hvor elektronene er frie. Energien til et elektron i en uendelig potensialbrønn med lengde L er: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, hvor n er et positivt heltall, **ulikt null**.

1. To forskjellige modeller studeres. **Skisser** i hvert fall de tre laveste energinivåene E_n **for hver modell** i de respektive diagrammene slik at det kommer fram hvordan de relative energinivåene varierer innen og mellom modellene.



2. **Plasser** π -elektronene for modell 1 i diagrammene over, og **uttrykk** totalenergien til π -systemet i modell 1 som en funksjon av h , m_e og d .

$$E(1) =$$

3. **Plasser** π -elektronene for modell 2 i diagrammene over og **uttrykk** totalenergien til π -systemet i modell 2 som en funksjon av h , m_e og d .

$$E(2) =$$

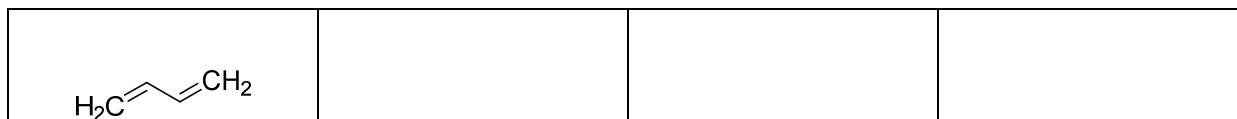
Konjungeringsenergien er totalenergien til det faktiske π -systemet minus summen av energien til etenmolekyler som har samme antall elektroner.

4. **Uttrykk** konjungeringsenergien ΔE_c til butadien som en funksjon av h , m_e og d .

$$\Delta E_c =$$

Modell 1 og 2 er for enkle. En ny modell beskrives nedenfor.

5. **Tegn** tre andre resonansstrukturer til butadien ved bruk av Lewisstrukturer.



For å ta hensyn til størrelsen på karbonatomene modifiserer vi modell 2 til modell 3 på følgende måte:

- den nye brønnlengden er L og strekker seg fra 0 til L langs x-aksen;
- karbonatomene er plassert på $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ og $7L/8$ på x-aksen.

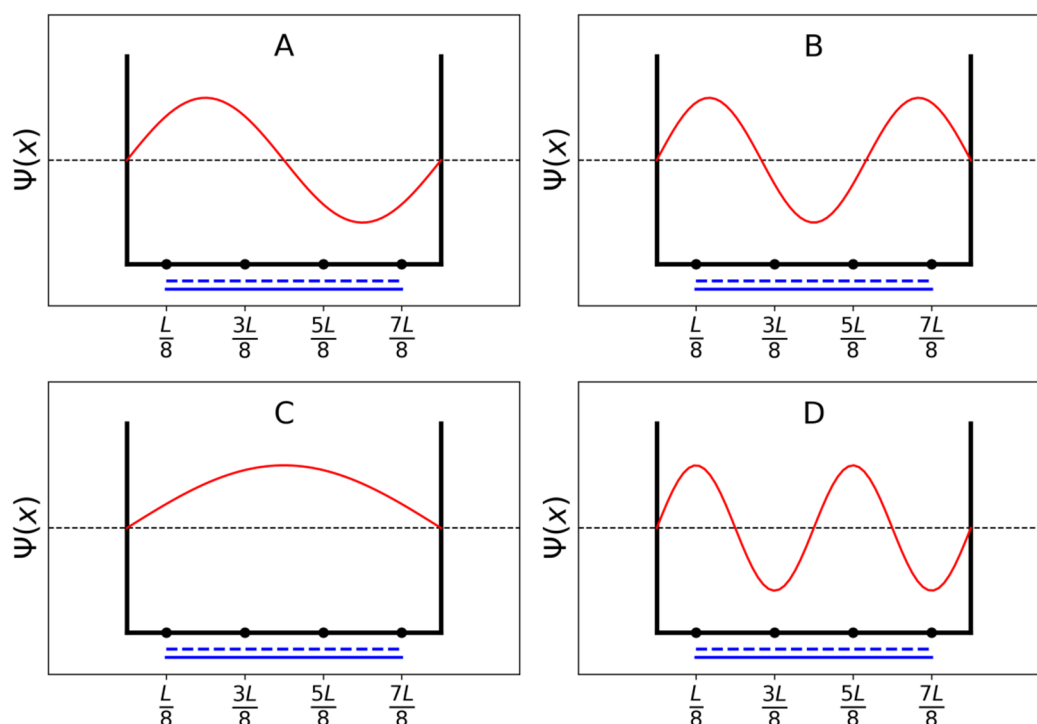
For hvert nivå n er π -bølgefunksjonen:

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

og π elektron tettheten for et system med N π -elektroner er:

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

De fire π -bølgefunksjonene som korresponderer til molekylorbitalene til π -systemene er vist nedenfor (i tilfeldig rekkefølge).



6. **Sorter** de fire π -bølgefunksjonene etter energi (E_A , E_B , E_C og E_D).

<
<
<

7. **Angi** bokstavene (A, B, C eller D) til de orbitalene som er fylt med elektroner i butadien.

8. **Angi** verdien til π -bølgefunksjonen ψ_n for fylte nivåer ved posisjonene 0, $L/4$ og $L/2$, for $n = 1$ og $n = 2$, som funksjon av L i følge modell 3.

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

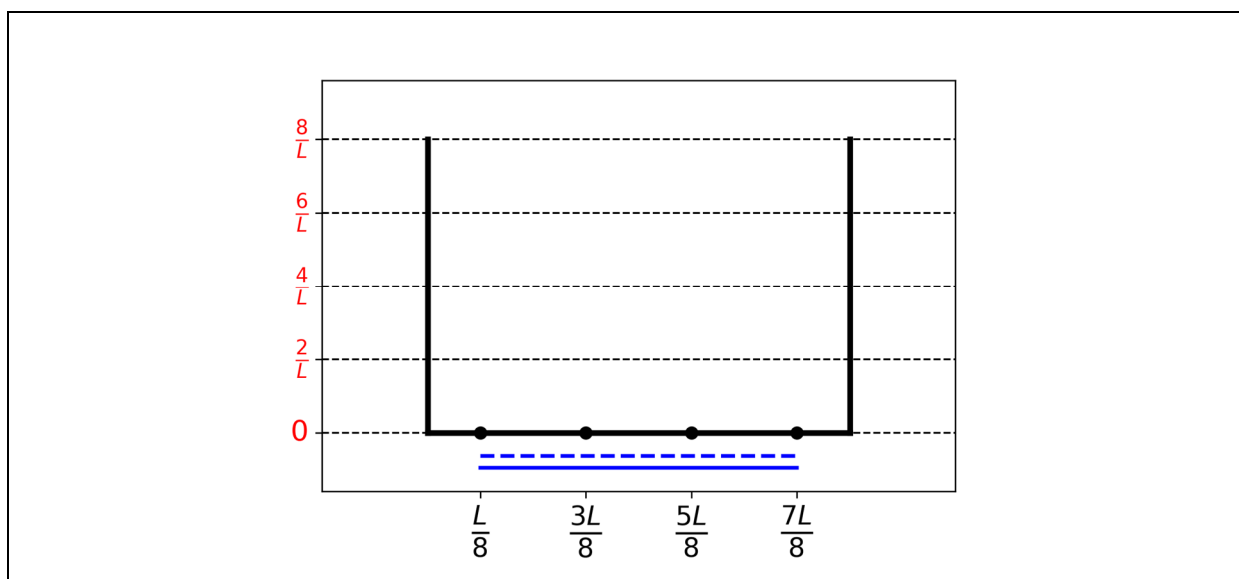
9. Bruk modell 3 til å **angi** verdien for π -elektrontettheten ved posisjonene 0, $L/4$ og $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Tegn** π -elektrontettheten mellom 0 og L .



11. **Sorter** CC bindingene (B1, B2, ..., B5) etter økende lengde ved å bruke symbolene = eller <:

- B1: C1C2 i butadienmolekylet
- B2: C2C3 i butadienmolekylet
- B3: C3C4 i butadienmolekylet
- B4: CC i etanmolekylet
- B5: CC i etenmolekylet

Oppgave T2 7%	Spørsmål	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Totalt
	Poeng	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Resultat											

Oppgave T2: Hydrogenproduksjon ved vannspalting

Data:

Forbindelse	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Molekylært hydrogen (H₂) er et alternativ til drivstoff som slipper ut karbondioksid. Å senke kostnadene og miljøpåvirkningen fra hydrogenproduksjonen er en stor utfordring. Innen dette feltet er vannspalting en lovende metode.

1. **Skriv** den balanserte ligningen for spalting av flytende vann. Bruk støkiometrisk koeffisient lik 1 for vann.

2. Bruk **beregninger til å begrunne** om denne reaksjonen er termodynamisk gunstig ved 298 K. Bruk bare de oppgitte termodynamiske dataene.

Beregninger:

Er reaksjonen termodynamisk gunstig?

☐ Ja

☐ Nei

Vannspalting kan utføres elektrokjemisk ved å bruke to elektroder i et surgjort vannbad forbundet med en spenningskilde (Fig. 1). Gassbobler dannes ved begge elektrodene.

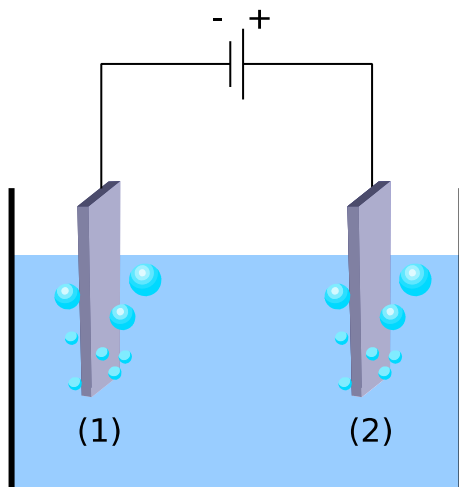


Fig. 1 – Vannspaltende elektrokjemisk celle.

3. **Skriv** balansert ligning for den elektrokjemiske halvreaksjonen som finner sted ved hver av elektrodene.

Ved elektrode (1):

Ved elektrode (2):

4. Bruk kun de oppgitte termodynamiske dataene (eller spørsmål 2) til å **bestemme** den teoretiske spenningen E_{th} som trengs for å gjøre reaksjonen termodynamisk gunstig ved 298 K. Vi antar standard tilstand for alle reaktantene og produktene. Sammenlign den påførte spenningen, $E_{p\ddot{a}f\ddot{o}rt}$, med den teoretiske, E_{th} . **Kryss** av for det rette svaralternativet. Oppgi tallverdien for E_{th} med 3 desimaler etter komma.

Beregninger:

☐ $E_{p\ddot{a}f\ddot{o}rt} = E_{th}$

☐ $E_{p\ddot{a}f\ddot{o}rt} > E_{th}$

☐ $E_{p\ddot{a}f\ddot{o}rt} < E_{th}$

hvor $E_{th} = \dots\dots\dots$ V (oppgi svaret med tre desimaler)

Hvis du ikke fikk regnet ut E_{th} , kan du bruke 1.200 V
i resten av oppgaven.

Eksperimentelt sett trengs en høyere spenning for å observere vannspalting. For en gitt Pt-katode er den minste spenningen som trengs for å observere vannspalting $E_{\min}$. Denne avhenger av typen anode som vist i tabellen under:

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

Forskjellen mellom $E_{\min}$ og E_{th} skyldes tap i enheten.

5. **Angi** uttrykket for virkningsgraden (device power efficiency) η_{elec} (effektandelen brukt til vannspalting) som en funksjon av E_{th} og $E_{\min}$. Anta en identisk strømstyrke I , og **beregn** virkningsgraden til vannelektrolysen (the water electrolysis power efficiency) når Pt-katoden og en Fe₂O₃-anode brukes. **Angi** elektroden med høyest virkningsgrad.

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

Virkningsgraden når Pt- og Fe₂O₃-elektroder brukes:

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

Anode med høyest virkningsgrad:

Hvis du ikke fikk regnet ut η_{elec} , så kan du bruke $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ i resten av oppgaven.

Et alternativ til elektrolyse av vann er direkte fotokatalytisk vannspalting. Her brukes en halvleder (semiconductor) som kan aktiveres ved absorpsjon av lys.

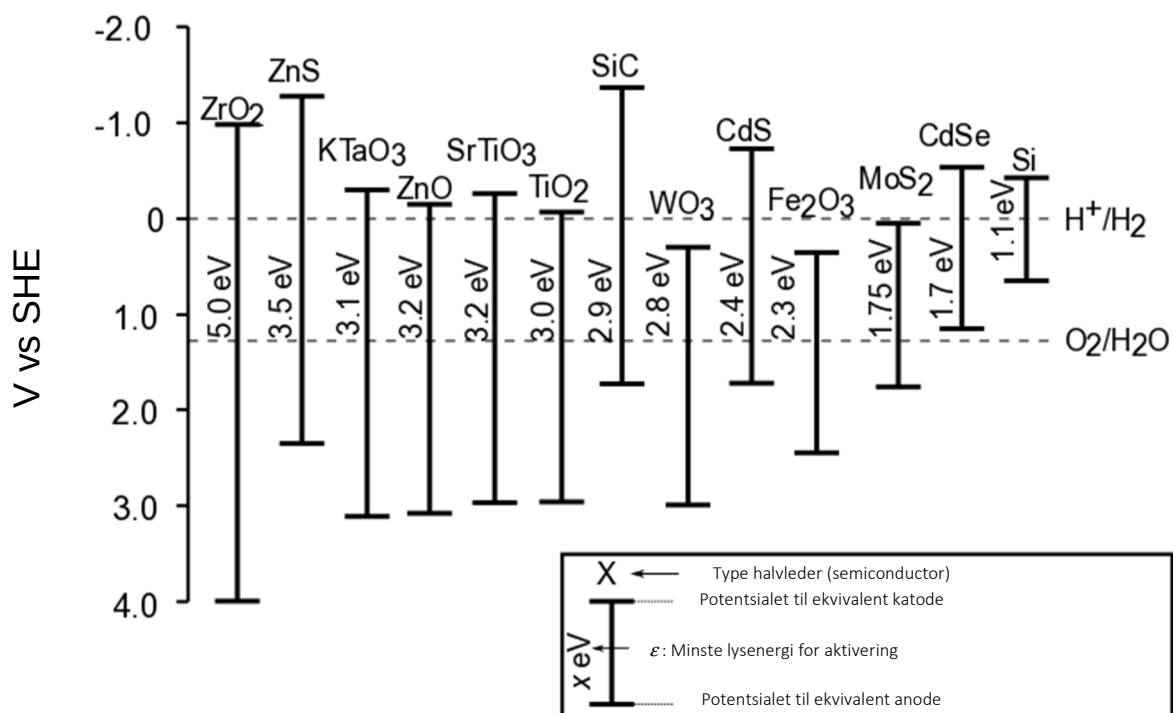


Fig. 2 – Aktiveringsbetingelser og ekvivalente elektrodepotensialer til forskjellige halvledere. Stiplede linjer korresponderer til vannoksidasjon og reduksjonspotensialer. SHE = Standard Hydrogen Elektrode

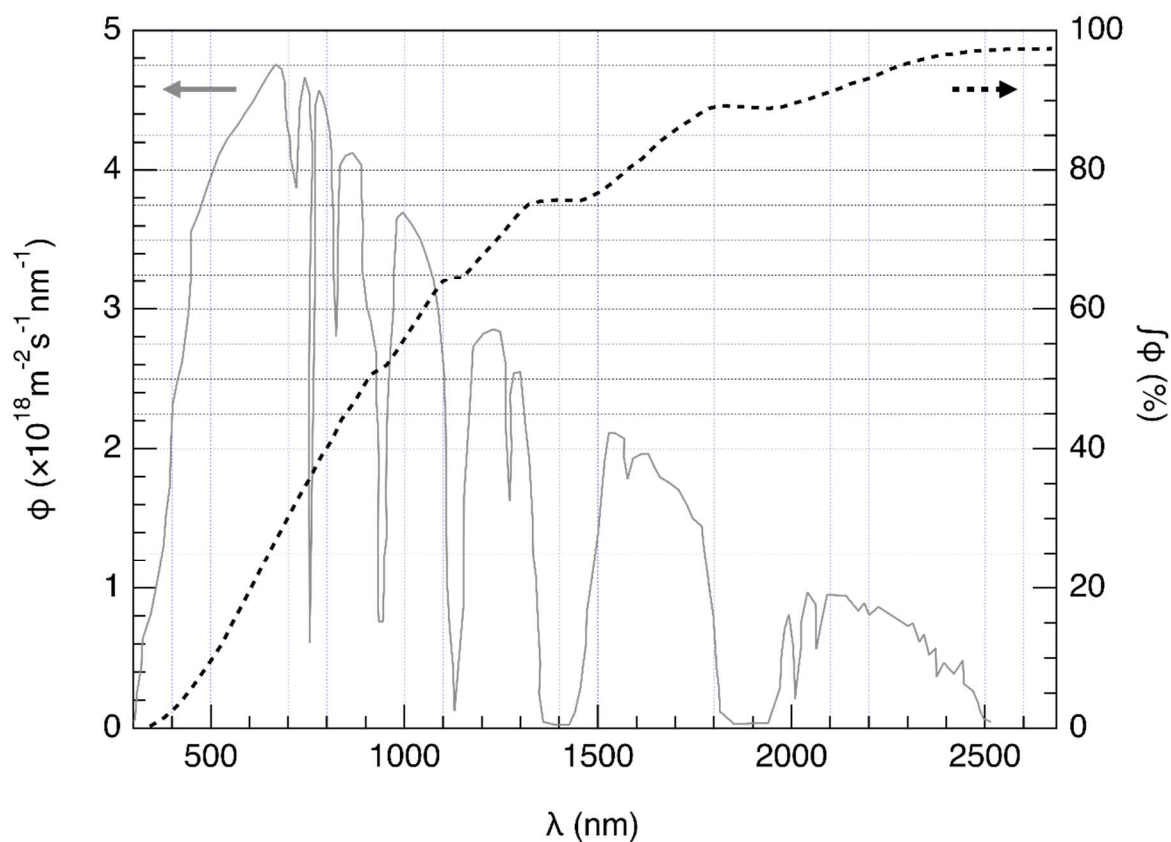


Fig. 3 – Venstre akse: Spektralfordeling av fotonfluksen ϕ fra sollys. Fotonfluksen er antall fotoner per enhetsareal per enhetstid som treffer halvlederen. Høyre akse og stiplet linje: kumulativ fotonfluks (dvs. andel av fotonfluks med kortere bølgelengde).

6. **Estimer** andelen av fotonfluksen fra sollys som kan aktivere følgende halvledere: TiO_2 , CdS, Si. **Angi** ligningene og enhetene du bruker til beregningen.

Forklaring/beregning:

	Omtrentlig andel
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

Aktiveringen av halvlederen fører til en endring i overflatespenningen slik at det kan betraktes som to elektroder med forskjellig spenning.

7. Bruk dataene i Fig 2 til å **velge** de(n) halvlederen(e) som kan fungere både som anode og katode for vannspaltungsreaksjonen når de er aktivert.

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

8. **Angi** halvlederen som forventes å være den mest effektive med hensyn på vannspalting for et gitt mengde sollys når den brukes både som katode og anode.

Utvikling av H₂ og O₂ når en halvleder bestråles med simulert sollys ved $T = 25\text{ °C}$ og p_{atm} ble nylig studert. Ved å bruke et innkommende lys med effekt $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ og en fotoelektrode med overflate $S = 16\text{ mm}^2$ ble det målt en produksjon $V = 0,37\text{ cm}^3$ av H₂(g) etter $\Delta t = 1$ times reaksjon.

9. **Beregn** virkningsgraden η_{direkte} for dannelsen.

Beregning:

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

Hvis du ikke fikk regnet ut η_{direkte} , kan du bruke $\eta_{\text{direkte}} = 10\%$ i resten av oppgaven.

To måter å omdanne solenergi til hydrogen kan nå sammenlignes: direkte fotokatalyse og indirekte fotoelektrolyse som kombinerer solcellepanel og en elektrolysør. Virkningsgraden til kommersielle solcellepanel er på cirka $\eta_{\text{paneler}} = 20\%$.

10. **Sammenlign** virkningsgraden for de to metodene, η_{direkte} og $\eta_{\text{indirekte}}$, ved å bruke Fe_2O_3 - og Pt-elektrodenes for elektrolyse.

Beregning:

☐ $\eta_{\text{direkte}} > \eta_{\text{indirekte}}$

☐ $\eta_{\text{direkte}} \approx \eta_{\text{indirekte}}$

☐ $\eta_{\text{direkte}} < \eta_{\text{indirekte}}$

Oppgave	Spørsmål	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Totalt
T3	Poeng	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Resultat													

Oppgave T3: Om sølvklorid

Tabellverdier ved 298 K:

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

Dannelseskonstant for komplekset $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7,2}$

Potensial i forhold til standard hydrogenelektroden:

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

Målt verdi for potensial for $\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})$ (i havvann): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

Del A: Sitater fra en kjemiforelesning holdt av Louis Joseph Gay-Lussac

De følgende sitater kommer fra en forelesning Louis Joseph Gay-Lussac (Fransk kjemiker og fysiker, 1778–1850) holdt om noen av egenskapene til sølvklorid.

Sitat A: “Jeg vil nå snakke som sølvklorid, et fast stoff med en melkehvit farge. Man kan lett lage sølvklorid ved å helle saltsyre i en vandig løsning av sølvnitrat.”

Sitat B: “Dette saltet smaker ingenting siden det er uløselig.”

Sitat C: “Saltet er uløselig i alkohol og i syrer, med unntak av konsentrert saltsyre som løser saltet lett.”

Sitat D: “På den annen side er sølvklorid lett løselig i vandig ammoniakkløsning.”

Sitat E: “Men vi kan få sølvkloridet tilbake igjen ved å tilsette en syre som reagerer med ammoniakk.”

Sitat F: “Hvis du bruker en bolle laget av sølv til å la saltvann fordampe, vil du få natriumklorid med urenheter av et melkehvitt, fast stoff.”

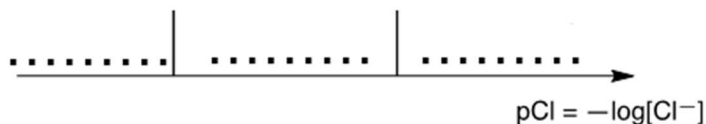
1. **Sitat A:** Skriv balansert reaksjonsligning for dannelsen av AgCl(s) .

2. **Sitat B:** Beregn løseligheten s av AgCl(s) i vann ved 298 K i mol L^{-1} .

Beregning:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Sitat C:** I en svært konsentrert løsning med kloridioner dannes et kompleks med støkiometrisk forhold 1:2. På neste side er en kvalitativ akse (hvor $p\text{Cl}$ øker fra venstre mot høyre). **Plassér** i hvert område den forbindelsen (spesien) som dominerer (eller for faste stoffer, eksisterer). Du skal ikke finne $p\text{Cl}$ -verdiene som avgrenser hvert område.



Sitat D: Det dannes et kompleks hvor støkiometrien er n når ammoniakk settes til sølvklorid.

4. **Skriiv** balansert reaksjonsligning for dannelsen av komplekset $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ fra sølvklorid og **beregne** den korresponderende likevektskonstanten.

Reaksjonsligning:

Beregning:

$$K =$$

*Hvis du ikke har beregnet en K , kan du
bruke denne verdien i resten av oppgaven: $K = 10^{-3}$*

5. Ammoniakk blandes oppi en løsning av 0,1 mol sølvklorid i 1 L vann til det siste kornet av fast stoff forsvinner. Da er $[\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Bestem** støkiometrien i komplekset når du kan se bort fra fortynningseffekter.

Beregning:

$$n =$$

6. **Skriiv** en balansert reaksjonsligning for prosessen beskrevet i **sitat E**.

7. Vi antar at havvann er svakt basisk og inneholder rikelige mengder dioksygen. Ved disse forholdene kan sølvmetall redusere dioksygen. **Skriv** balansert reaksjonsligning for dannelsen av det faste stoffet som nevnes i **sitat F**. Vi velger støkiometrisk koeffisient lik 1 for dioksygen. **Beregn** likevektskonstanten ved 298 K.

Reaksjonsligning:

Beregning:

$K =$

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

12. **Beregn** den gjenværende konsentrasjonen av kloridioner $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ når utfellingen av sølvkromat begynner. **Begrunn** hvorfor CrO_4^{2-} er en god indikator for endepunktet på titreringen ved å sammenligne to tallverdier.

Beregning:

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

CrO_4^{2-} er en god indikator for endepunktet fordi:

Oppgave	Spørsmål	1	2	3	4	5	6	7	8	Totalt
T4 7%	Poeng	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Resultat									

Oppgave T4: Fra svartkrutt til oppdagelsen av jod

I det 19. århundre spesialiserte den franske entreprenøren B. Courtois seg på produksjonen av nitrat **A** ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$), som ble brukt i produksjonen av svartkrutt. Til å begynne med ble **A** importert fra Asia, men senere ble det produsert fra nitrat **B** ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$) gjennom reaksjon med forbindelse **C**, som man kan få fra tang.

1. **Finn** formelen for nitratene **A** og **B** når vi vet at de er salter uten krystallvann av alkalimetaller eller jord-alkalimetaller ($\mathbf{M_A}$ og $\mathbf{M_B}$). Et av nitratene inneholder mindre enn 1 w% metallfrie urenheter, mens det andre nitraten inneholder 9 ± 3 w% urenheter. Innholdet av metallene $\mathbf{M_A}$ og $\mathbf{M_B}$ i saltene er henholdsvis 38,4 w% og 22,4 w%. **Bruk** beregninger til å begrunne svaret ditt.

A:

og **B:**

For å lage **A** ble 262,2 g av det faste stoffet **C** helt oppi en løsning med 442,8 g **B**. **B** er i overskudd. Da ble det dannet 190,0 g hvitt bunnfall **D**, og bunnfallet ble filtrert fra løsningen. Filtratet ble fordampet, og den faste blandingen **E** ble varmet opp til massen var konstant (blandingene inneholder da bare nitritter, NO_2^-). Den eneste gassen som blir dannet er dioksygen, og det ble dannet 60,48 L ved 0 °C og 1 atm (dioksygen er en ideell gass).

2. **Beregn** sammensetningen (i w%) av blandingen **E** når du antar at den bare inneholdt forbindelsene **A** og **B** og ingen andre urenheter. Anta også at **C** var helt rent og uten krystallvann.

w% **A**:

og **B**:

3. **Bestem** formelen for stoffene **C** og **D**, og **skriv** balansert reaksjonsligning for reaksjonen mellom **B** og **C**.

C:

og **D:**

Reaksjonen mellom **B** og **C**:

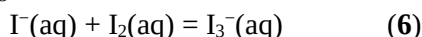
I 1811, mens han jobbet med asken fra tang, oppdaget Courtois at kobberkarene han brukte ble fortere slitt enn vanlig. Mens han studerte dette fenomenet, kom katten hans inn i laboratoriet og veltet en kolbe med konsentrert svovelsyre på den tørre tangasken. Umiddelbart ble det dannet en lilla damp (**1**, svovelsyre er her et oksidasjonsmiddel): jod (I_2) hadde blitt oppdaget! Jod var også årsaken til kobberkorrosjonen (**2**). Fordi jod har mange bruksområder i medisin, bygget Courtois en fabrikk hvor han produserte jod ved å reagere tang med klor (**3**).

I dag produseres jod enten fra reaktantblandingen (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) eller (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. **Skriiv** balansert reaksjonsligning for reaksjonene **1–5**.

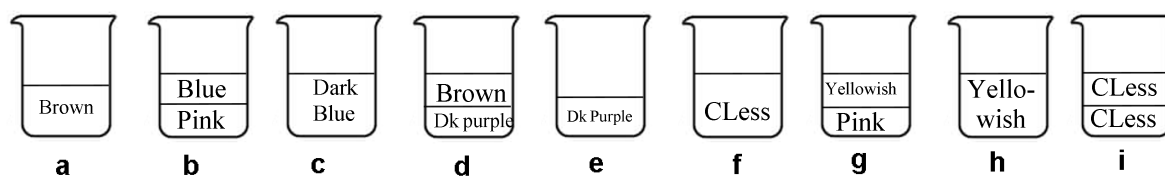
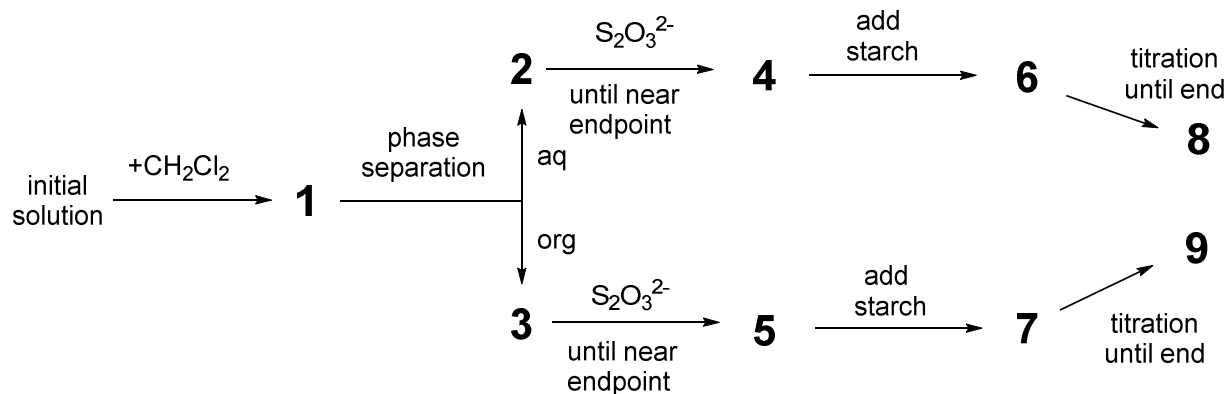
1
2
3
4
5

Løseligheten av jod i vann er veldig lav, men den øker kraftig når man tilsetter jodid-ioner. Sammen danner de nemlig ionet trijodid, I_3^- :



Likevekten (**6**) kan undersøkes ved å ekstrahere I_2 med diklormetan. Vi vet også at I^- og I_3^- ikke løses i organiske løsemidler, mens I_2 gjør det. Og ved en ekstraksjon er konsentrasjonen av I_2 15 ganger større i diklormetan enn i vann.

Følgende forsøk ble gjennomført: For å lage utgangsløsningen (initial solution), ble noen korn fast jod løst i 50,0 mL kaliumjodidløsning som inneholder 0,1112 g kaliumjodid. Deretter ble 50,0 mL diklormetan tilsatt, og blandingen ristet kraftig til likevekt ble innstilt. Etter å ha skilt de to fasene, ble hver fase titrert med en standardløsning av natriumtiosulfat-pentahydrat (14,9080 g i 1,000 L løsning) med stivelse (starch). Forbruket var 16,20 mL (organisk fase) og 8,00 mL (vannfase). Prosessen er skissert på neste side.



CLess = coulourless Dk = dark

5. **Finn** den riktige figuren (a–i) som hører til hvert av trinnene i skissen (1–9).

Trinn	Figur
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Skri ** balansert ligning for de to mulige reaksjonene mellom jodholdige stoffer og natriumtiosulfat i vannfasen underveis i titreringen.

7. **Beregn** massen av jod som ble brukt for å lage utgangsløsningen (initial solution).

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

8. **Beregn** likevektskonstanten K° for likevektsreaksjonen (6).

$$K^\circ =$$

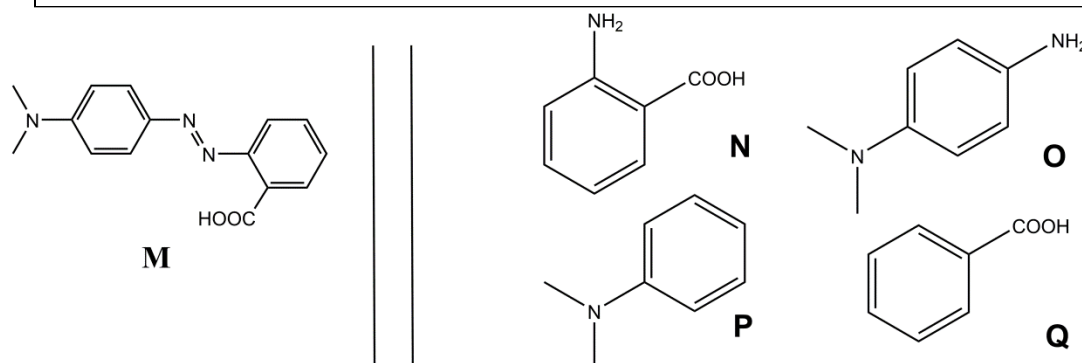
Oppgave T5 8%	Spørsmål	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Totalt
	Poeng	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Resultat													

Oppgave T5: Komplekser mellom Azobenzen og β -syklodekstrin for å lage nanomaskiner

Nanomaskiner er molekylære grupperinger som muliggjør omgjøring av energi til nano-bevegelser som, for eksempel frakt og frigjøring av medisiner. Mange nanomaskiner bruker isomeriseringen av azo-forbindelser ($R-N=N-R'$) ved hjelp av bestråling.

1. **Tegn** stereoisomerene av azobenzen ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) og **tegn** en linje mellom de to karbonatomene som er lengst fra hverandre. **Sammenlign** disse to avstandene (d_{trans} og d_{cis}).

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



Figur 1 – Mulige reaktanter for syntesen av **M**.

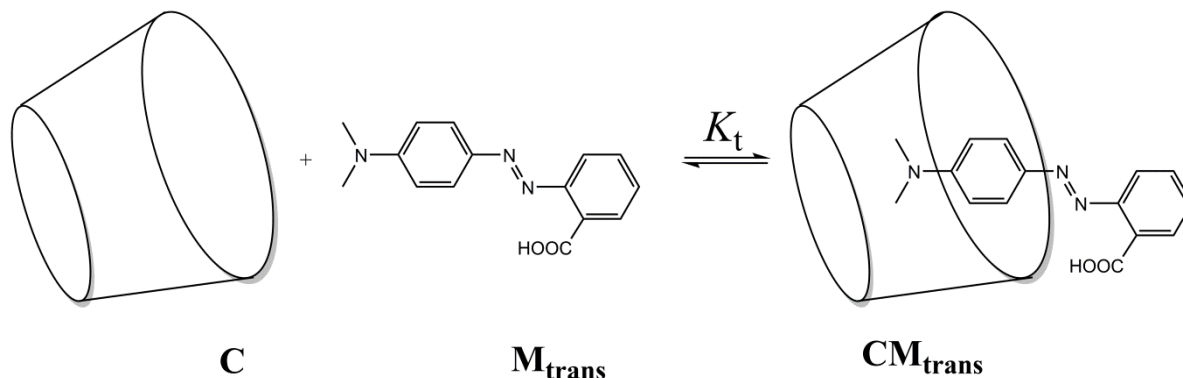
2. **M** kan syntetiseres i to trinn fra enkle utgangsstoffer (Figur 1). **Velg** blant de foreslåtte stoffene (**N** til **Q**) de stoffene som gir **M** med meget høy stereoselektivitet. Natriumnitritt ($NaNO_2$) i kald vandig løsning av saltsyre brukes som reagens i det første trinnet i syntesen.

Reaktanter:

og

Bestemmelse av bindingskonstanten K_t

β -syklodekstrin (**C**, Figur 2) er en syklisk heptamer av glukose, og den kan danne komplekser med azo-forbindelser. I oppgave 3 til 6 skal du bruke spektroskopi til å bestemme bindingskonstanten, K_t , som gjelder for dannelsen av komplekset CM_{trans} slik som vist i Figur 2.



Figur 2 – Dannelse av CM_{trans} komplekset.

Et antall løsninger blir laget ved å blande **C** og **M_{trans}** i ulike blandingsforhold for å få bestemte startkonsentrasjoner $[\text{C}]_0$ og $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Mens $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ er den samme for alle løsningene, varierer $[\text{C}]_0$. Vi bruker en bestemt bølgelengde og følger utviklingen av forskjellen i absorpsjon, ΔA , mellom absorpsjonen i hver løsning og i en ren **M_{trans}** løsning. Den molare absorpsjonskoeffisienten for **CM_{trans}** og **M_{trans}**, kalles henholdsvis $\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ og $\varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$. L er veilengden for lysstrålen gjennom prøven. Absorpsjonen til **C** (ε_{C}) er så liten at vi kan se bort fra den.

3. **Vis** at $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ og **finn et uttrykk** for α som en funksjon av kjente konstanter.

Beregninger:

$$\alpha =$$

4. **Vis** at, når **C** er i stort overskudd sammenlignet med **M_{trans}** (dvs. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), så kan konsentrasjonen av **C** betraktes å være konstant, $[C] \simeq [C]_0$.

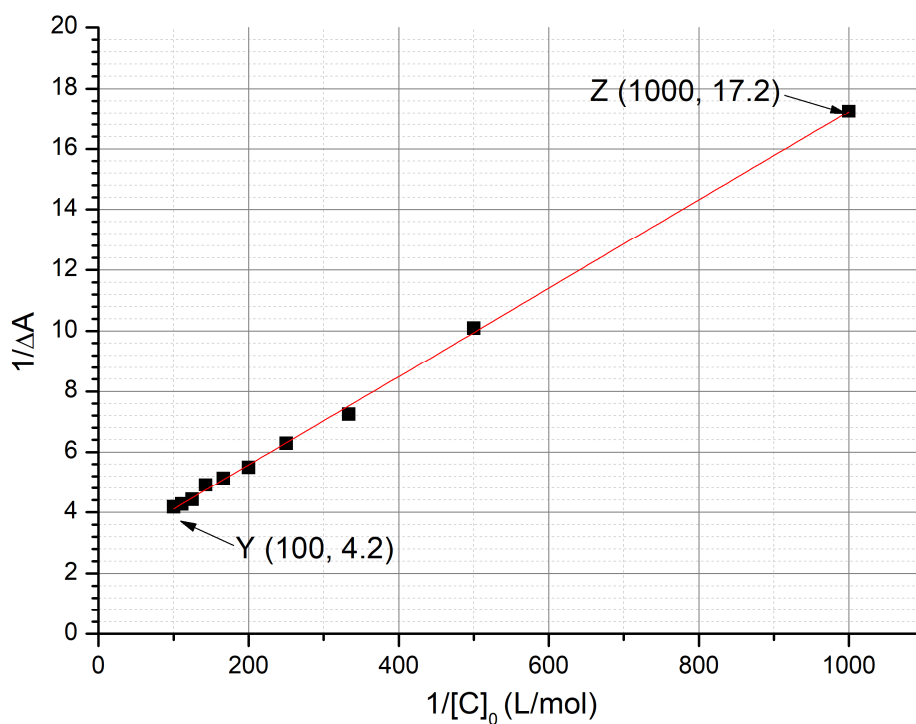
Svar:

5. **Vis** at, når **C** er i stort overskudd sammenlignet med **M_{trans}** (dvs. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), så er $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ og **uttrykk** β som en funksjon av konstanter og startkonsentrasjoner.

Svar:

$$\beta =$$

6. **Bestem** K_t ved å bruke den eksperimentelle kurven i Figur 3.



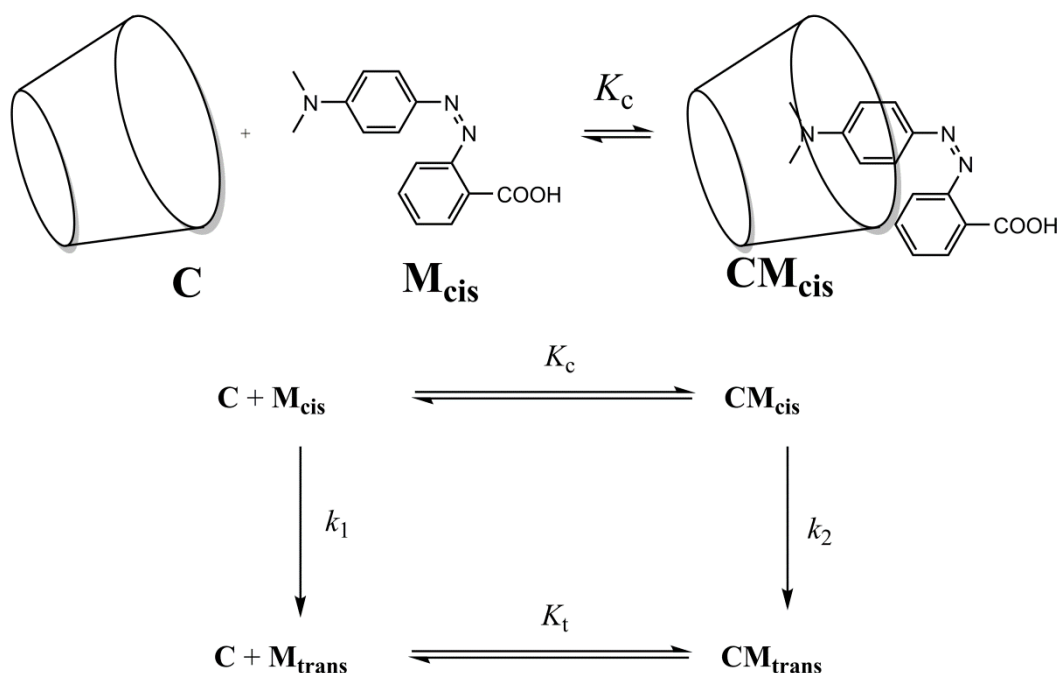
Figur 3 – Graf som viser $1/\Delta A$ som en funksjon av $1/[C]_0$.

Beregninger:

$$K_t =$$

Bestemmelse av bindingskonstanten K_c

I oppgave 7 til 9 skal du bruke kinetikkforsøk til å finne bindingskonstanten K_c for dannelsen av komplekset med M_{cis} , altså CM_{cis} . En prøve som bare inneholder M_{trans} blir bestrålt, slik at det dannes en bestemt mengde M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (enten fritt, eller i et kompleks) isomeriserer deretter tilbake til M_{trans} . I fravær av C følger isomeriseringen førsteordens kinetikk med hastighetskonstant k_1 . Alle likevektene for kompleksene er raskere enn isomeriseringsprosessene. En skisse for kinetikken vi betrakter i eksperimentet er gitt i Figur 4.



Figur 4 – Oversikt over kinetikken for isomeriseringen av M_{cis} med C tilstede.

Forsvinningshastigheten r for den totale mengden M_{cis} (fritt og bundet i kompleks) er definert ved

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

Eksperimentelt følger r tilsynelatende en førsteordens hastighetslov med observert hastighetskonstant k_{obs} :

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

7. **Vis** at $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [C]}{1 + K_c [C]}$ og **uttrykk** γ og δ ved hjelp av kjente konstanter.

Svar:

$$\gamma =$$

og

$$\delta =$$

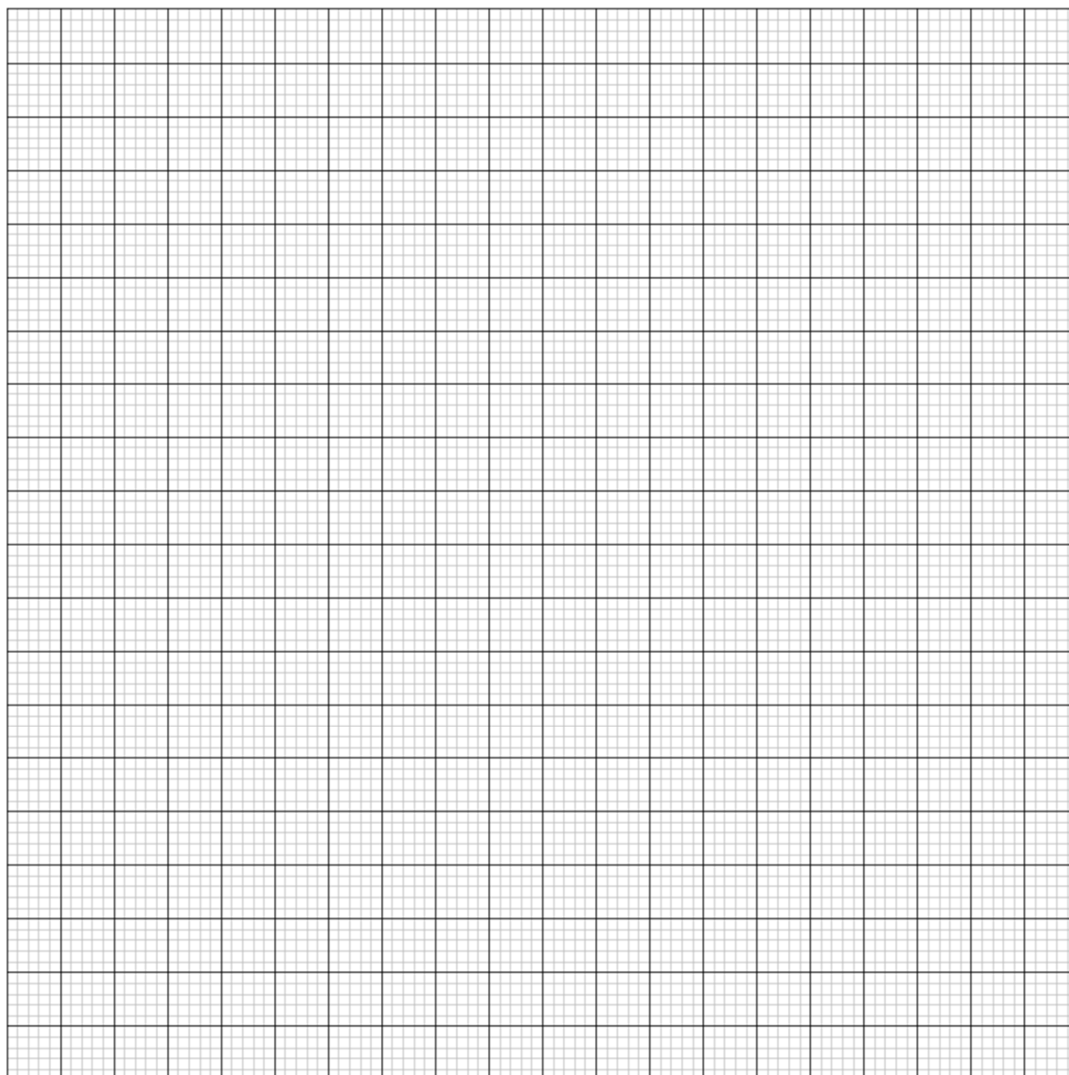
8. **Velg** ved hvilke betingelser halveringstiden $t_{1/2}$ for uttrykket med k_{obs} kan uttrykkes som $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$ når vi antar at $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. **Begrunn** svaret ditt med beregninger.

- ☐ Isomeriseringen av M_{cis} i syklodekstrin er veldig treg
☐ Isomeriseringen av fritt M_{cis} er veldig treg
☐ CM_{cis} er veldig stabil
☐ CM_{trans} er veldig stabil

Begrunnelse:

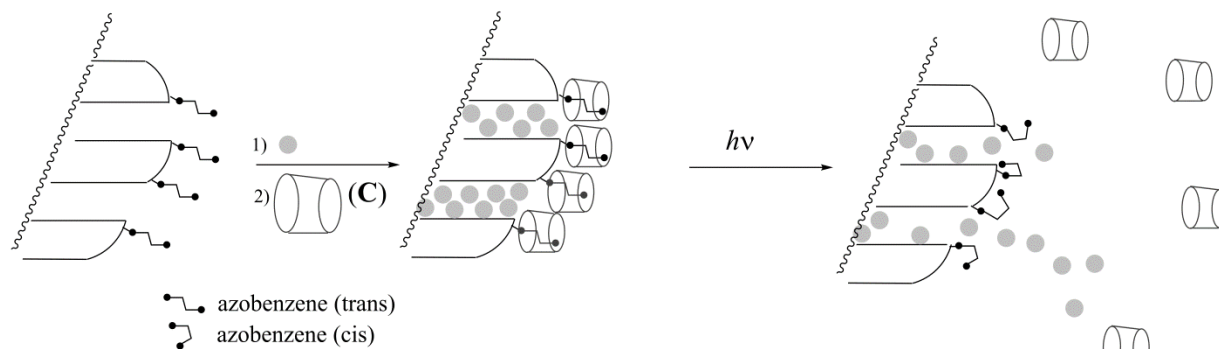
9. Anta at betingelsene i oppgave 8 er oppfylt. **Bestem** K_c ved lineær regresjon på dataene nedenfor. Du kan bruke kalkulatoren eller tegne en graf.

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



Ligning eller uttrykk fra lineær regresjon:

$$K_c =$$

Dannelse av nanomaskiner

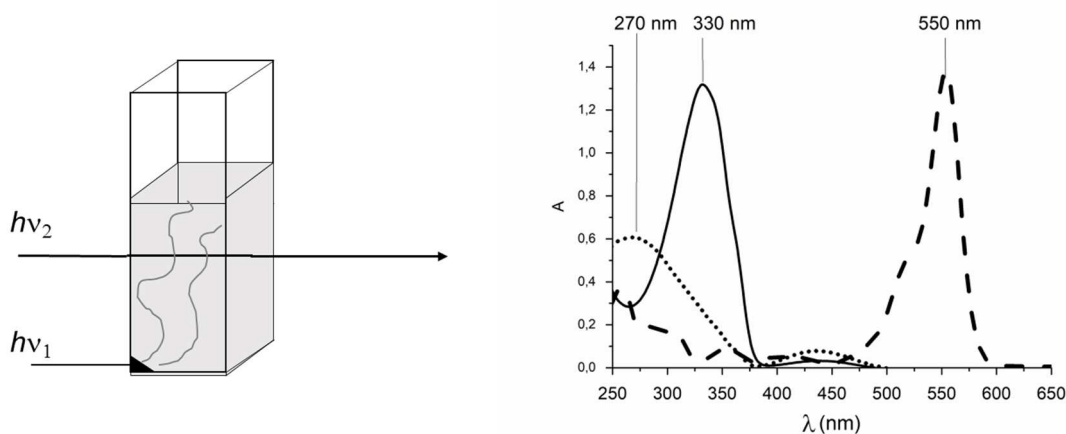
Figur 5 – Ødeleggelse av et azobenzen-syklodekstrin-kompleks ved stråling som fører til isomerisering og deretter avgivelse av et fargestoff (grå runding).

En annen azobenzen-forbindelse (som har $K_c \ll K_t$), er ved starten i *trans* form, og blir kovalent bundet til silika (Figur 5). Silikaporene fylles med et fargestoff (rhodamine B, grå rundinger i Figur 5). Når man tilsetter C, dannes det et kompleks som blokkerer porene og forhindrer at fargestoffet slipper ut.

10. **Velg** de beste betingelsene (bare ett riktig valg) slik at porene er blokkert ved tilstedeværelse av C, men at fargestoffet frigjøres ved bestråling.

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

Pulveret med azobenzen-silika med det fangede fargestoffet plasseres i et hjørne av en kyvette (Figur 6). Det gjør at dette pulveret ikke kan komme ut i løsningen. Pulveret bestråles med en bølgelengde λ_1 som gjør at fargestoffet frigjøres fra porene (Figur 5). For å følge frigjøringen med spektrometri måler vi absorbansen av løsningen med bølgelengden λ_2 .



Figur 6 – Venstre: det eksperimentelle oppsettet for å følge frigjøringen av fargestoff; høyre: absorpsjonsspekter for *trans*-azobenzen (heltrukken linje), *cis*-azobenzen (prikket linje) og rhodamine B (stiplet linje).

11. **Bestem** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Bestem** λ_2 .

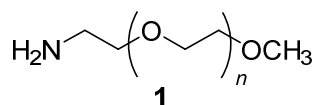
$\lambda_2 =$ nm

Oppgave	Spørsmål	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Totalt
T6 8%	Poeng	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Resultat										

Oppgave T6: Karakterisering av en blokk-kopolymer

Blokk-kopolymerer dannes ved å koble sammen ulike polymerer (blokker) og har unike egenskaper. De kan for eksempel kan de selvaggregere (self-assemble). I denne oppgaven skal du se på syntesen og karakteriseringen av denne typen makromolekyler.

Studier av den første blokken



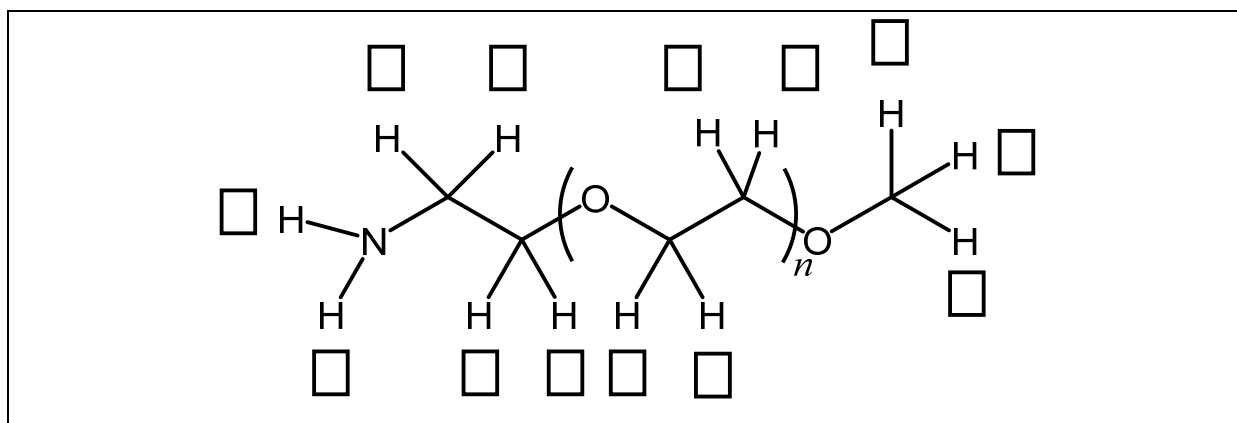
I den første delen skal vi studere den vannløselige homopolymeren **1** (α -metoksy- ω -aminopolyetylglykol).

^1H NMR-spektret til **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) inneholder følgende signaler:

Index	δ (ppm)	Areal under toppen
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Tabell 1, *når man tilsetter D_2O , forsvinner signalet ved 2,7 ppm.

1. **Bestem** hvilket ^1H NMR signal (a, b, c, d) fra Tabell 1 som passer til hvert proton.



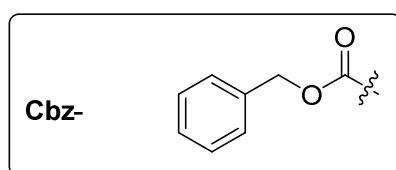
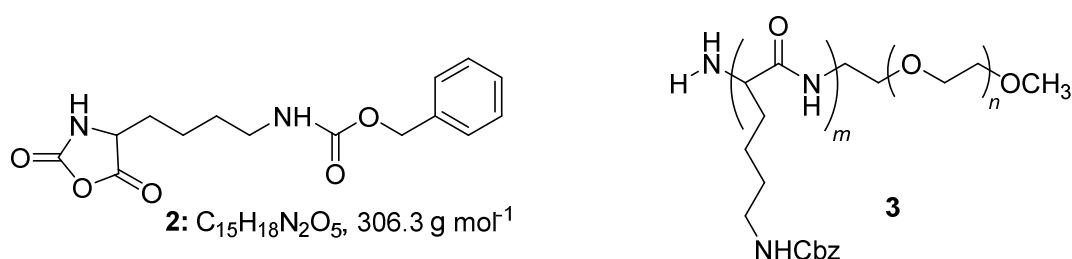
2. **Uttrykk** den gjennomsnittlige polymerisasjonsgraden n som en funksjon av arealet $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ under NMR-toppen for den repeterende enheten og arealet A_{OCH_3} under NMR-toppen for metylgruppen i enden. **Beregn** n .

$$n =$$

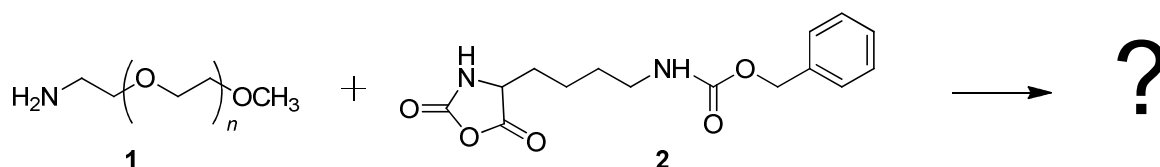
Hvis du ikke har beregnet n , kan du bruke verdien $n = 100$
i resten av oppgaven.

Studier av diblokk-polymeren

Syntesen av den andre blokken i polymeren skjer ved å reagere **1** med **2** (ϵ -(benzyloksykarbonyl)-lysin-*N*-karboksyanhydrid). Dette resulterer i blokk-kopolymer **3**.

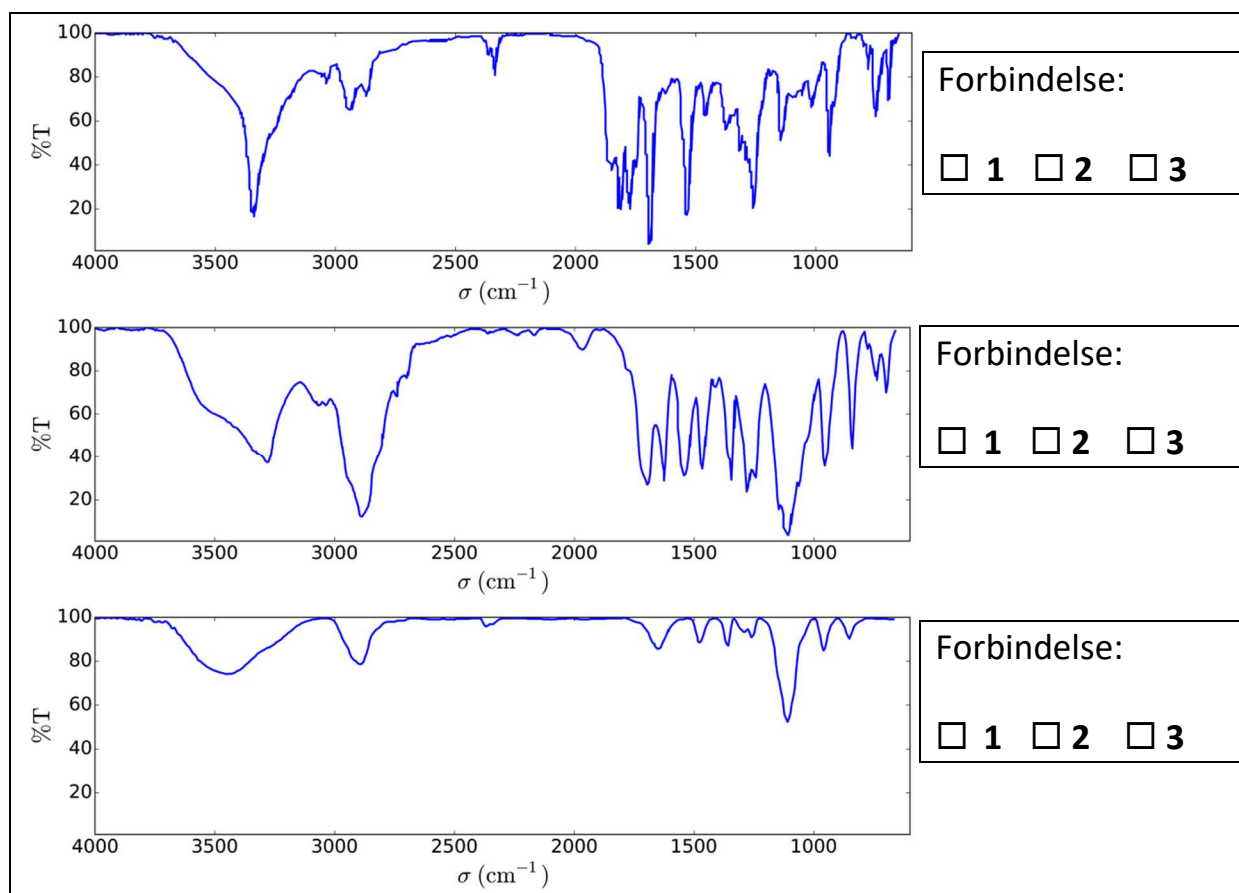


3. **Tegn** mellomproduktet (intermediate) som dannes i det første trinnet mellom **1** og **2**. Det andre trinnet i mekanismen fører til dannelsen av et gassmolekyl, **G**. **Tegn** strukturen.

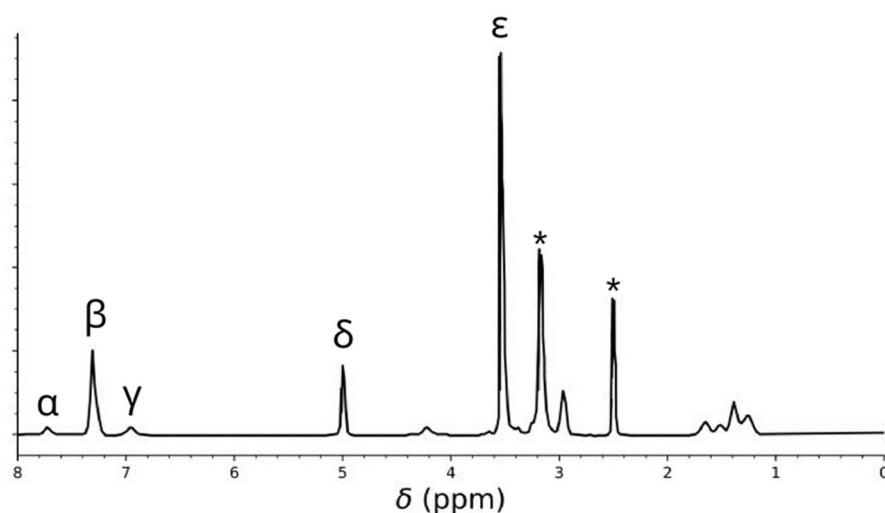


G:

4. Infrarød spektroskopi (IR) brukes til å karakterisere forbindelsene. **Velg** riktig IR-spekter for hver av forbindelsene **1**, **2** og **3**.



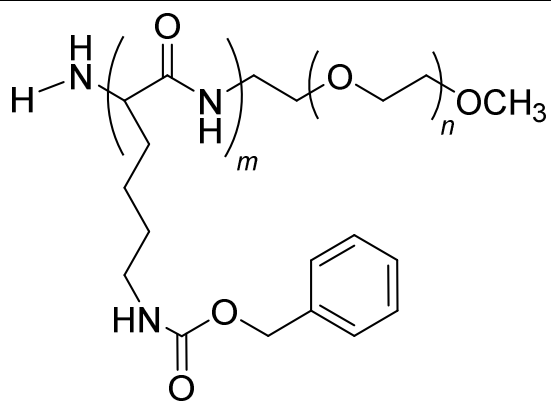
5. ^1H NMR-spekteret til kopolymer **3** (i $\text{DMSO-}d_6$, ved 60°C , 500 MHz) er vist i Figur 1. Bruk noen eller alle NMR-signalene, sammen med arealet som er gitt i Tabell 2, for å **beregne** gjennomsnittlig molmasse på antallsbasis M_n , ved å bruke n fra oppgave 2. **Tegn** en sirkel rundt de atomgruppene du bruker i beregningen og **oppgi** de tilhørende symbolene (α , β , ...).



Tabell 2

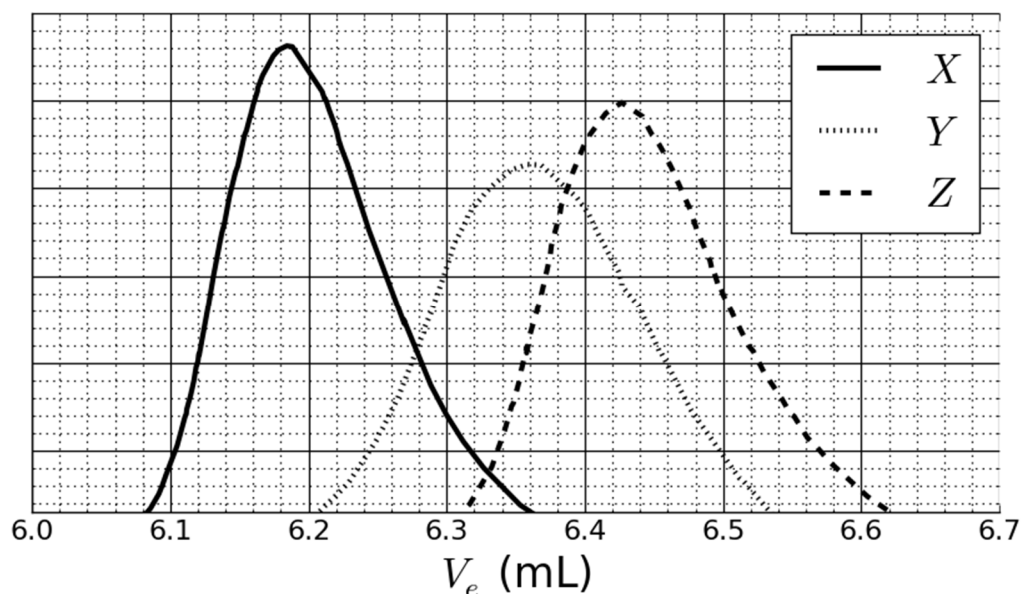
Signal	Areal
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

Figur 1 – signalene som er markert med * kommer fra løsemiddelet og fra vann.



$M_n =$ kg mol⁻¹
Oppgi svaret med to desimaler.

Reaksjonen mellom **1** og **2** ved 40 °C gav kopolymer **3a** etter 20 h, **3b** etter 25 h og **3c** etter 30 h. Resultatet fra size-exclusion chromatography (SEC) er vist i Figur 2.



Figur 2 – SEC kromatogrammer for **3a**, **3b** og **3c** som funksjon av elueringsvolumet V_e .

6. **Velg** riktig signal i Figur 2 for kopolymerene **3a**, **3b** og **3c**.

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

For å kalibrere kromatogrammet, bruker man en blanding av standardpolymerer med kjent masse (3, 30, 130, 700 and 7000 kg mol⁻¹) (Figur 3).

Logaritmen til den molare massen er en lineær funksjon av elueringsvolumet, V_e .

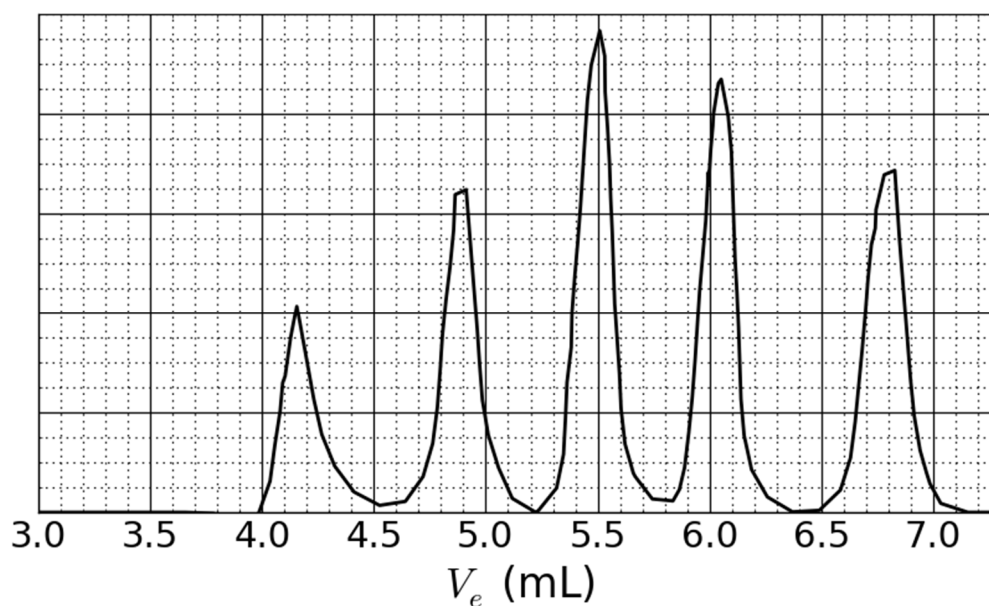
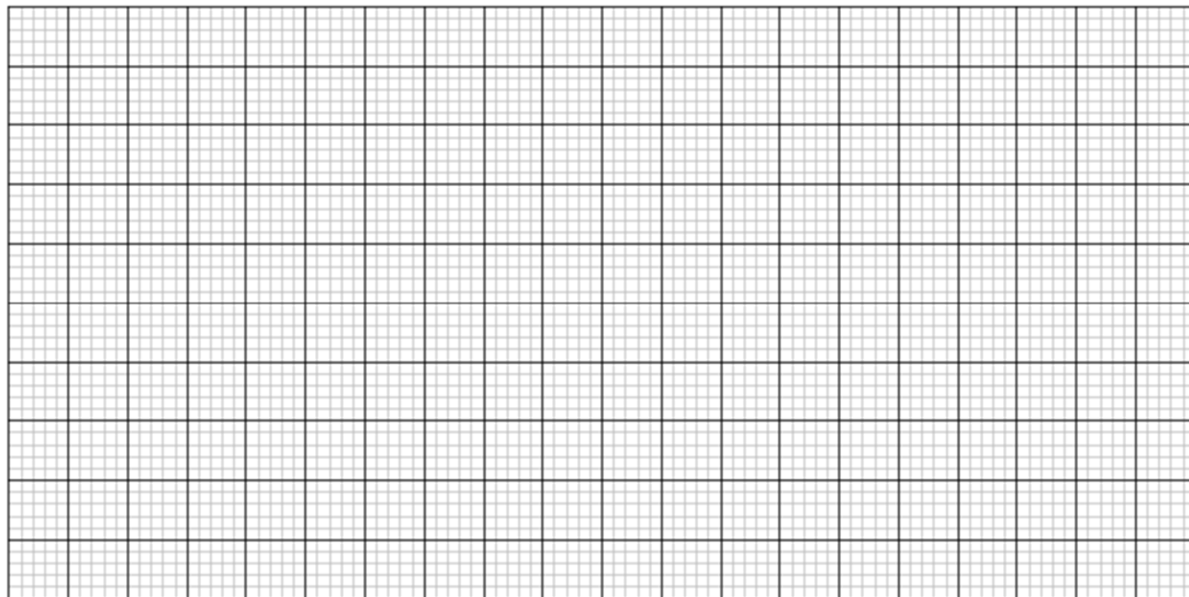


Fig. 3 – SEC kromatogram for blandingen av standardpolymerer.

7. Basert på SEC kurvene i Figur 2 og Figur 2, **bestem** V_e for den polymeren som korresponderer til kurve X og bruk verdien til å **anslå** polymerisasjonsgraden m for den andre blokken. **Vis** hele beregningen; du kan bruke kalkulator eller plotte en graf.

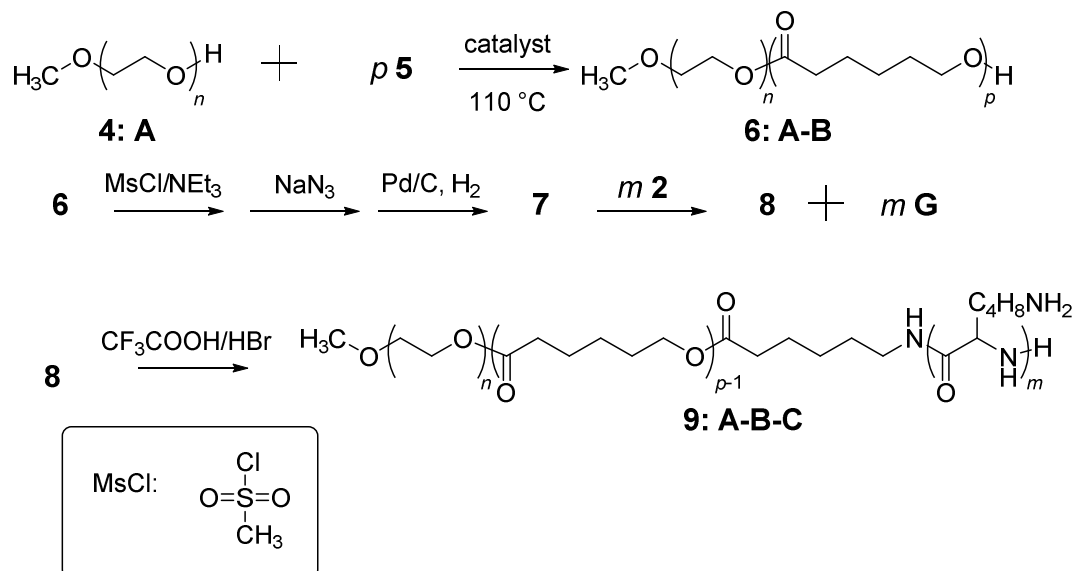
$V_e =$ mL



$m =$

Syntese av triblokk-kopolymer

I biologisk sammenheng, for eksempel for å lage miceller, kan man syntetisere en triblokk-kopolymer **9** ved å introdusere en blokk i midten, **B**, som lages fra monomer **5**.



8. **Tegn** strukturen til **5**, **7** og **8**.

5 (ingen andre produkter enn **6:A-B** dannes)

7 (det dannes en gass i det siste trinnet)

8

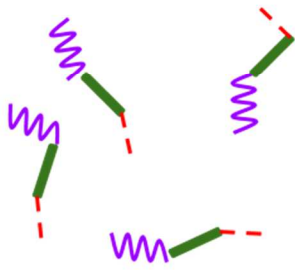
9. Amfifile blokk-kopolymerer, som **9: A-B-C**, kan brukes i medisinsk forskning fordi de self-assemble og danner miceller i vann (pH = 7). Micellene kan brukes til å frakte legemidler. **Kryss av** for riktig egenskap for hver blokk i kopolymeren. **Tegn** en skisse av en micelle laget av 4 polymerkjeder.

A:	☐ hydrofob	☐ hydrofil
B:	☐ hydrofob	☐ hydrofil
C:	☐ hydrofob	☐ hydrofil

A 

B 

C 


⇌

Oppgave T7: Ringbevegelse i en [2]katenan

Oppgave	Spørsmål	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Totalt
T7	Poeng	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Resultat												

I 2016 ble nobelprisen i kjemi gitt til J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart og B. L. Feringa "for utforming og syntese av molekyllmaskiner". Et eksempel er [2]katenan, et molekyl som består av to sammenflettede ringer (makrosykler). I dette systemet inneholder den ene ringen én enkelt bidentat fenantrolin-ligand og den andre inneholder to ligander: én fenantrolin-ligand og én tridentat terpyridin-ligand. Et kobberion er omgitt av én ligand fra hver ring. To konfigurasjoner kan dannes (Fig. 1), avhengig av oksidasjonstallet til kobberatomet (+I eller +II).

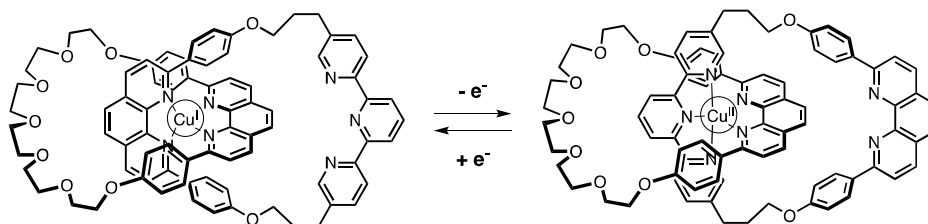
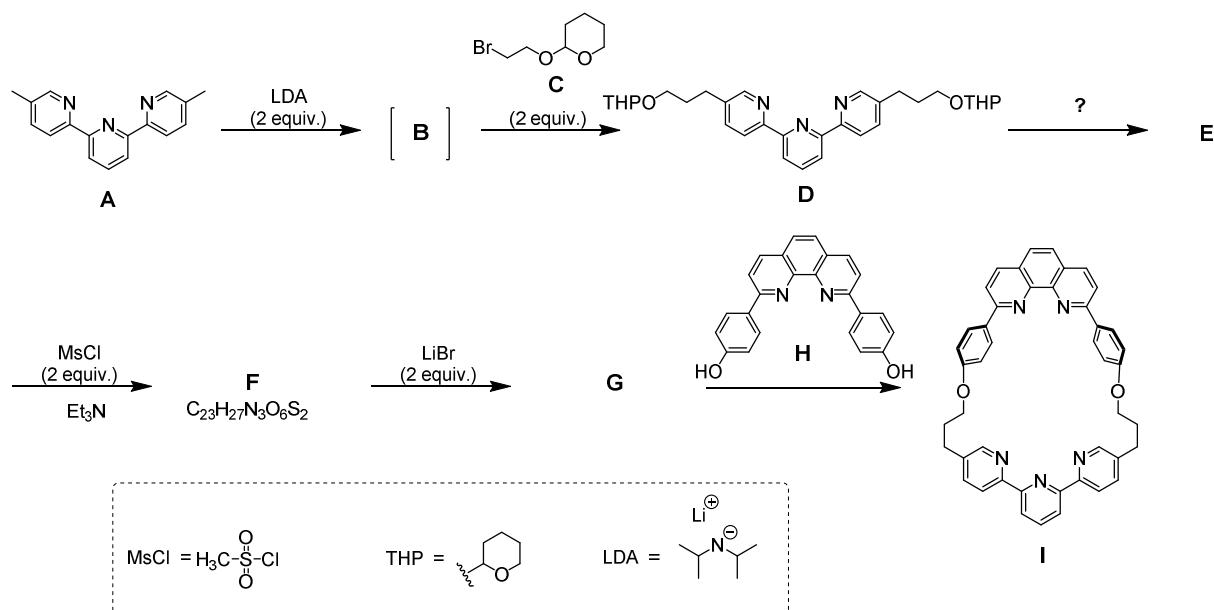


Fig. 1 – Ringbevegelse i en [2]katenan.

Syntesen av den ene ringen er som følger:



1. **Tegn** strukturen til **B**.

B

2. **Tegn** strukturene til **E**, **F** og **G**.

E**F****G**

3. **Velg** reaksjonsbetingelsen(e) som kan føre til dannelsen av **E** fra **D**:

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

4. I syntesestrategien brukes MsCl for å danne:

- ☐ en utgående gruppe
- ☐ en beskyttelsesgruppe
- ☐ en deaktiverende gruppe
- ☐ a dirigerende gruppe

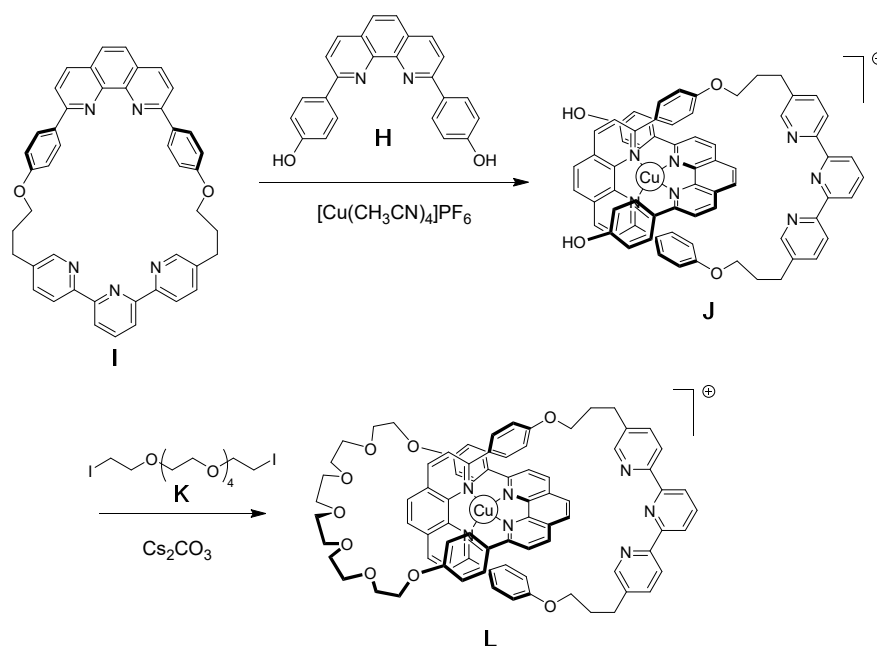
5. **G** fås ved reaksjon mellom **F** og LiBr i aceton. Denne reaksjonen er:

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

6. **Tegn** overgangstilstanden til det hastighetsbestemmende trinnet i reaksjonen **F** $\rightarrow$ **G**. Indiker 3D-geometri. Vis kun ett reaksjonssenter. Hovedkarbonkjeden kan representeres som en R-gruppe.

Overgangstilstand:

Syntesen av [2]katenan **L** benytter seg av templateffekten til et kobberkompleks:



7. **Skriv** den fullstendige elektronkonfigurasjonen til $\text{Cu}(0)$ i grunntilstanden. Gi oksidasjonstilstanden til Cu i kompleks **J** og skriv ned elektronkonfigurasjonen til Cu i det frie ionet som korresponderer til **J**.

Elektronkonfigurasjonen til $\text{Cu}(0)$:

Oksidasjonstilstanden til Cu i **J**:

Elektronkonfigurasjonen til Cu i **J**:

8. **Velg** geometrien til kobberionet i **L**. Anta ideell geometri av ligandene rundt kobbersenteret og **tegn** elektronnivåene i d-orbitalene i krystallfeltet. **Fyll** orbitaldiagrammet. **Gi** maksimalverdien av spinnet (S) til dette komplekset.

Geometrien til Cu i **L** er:

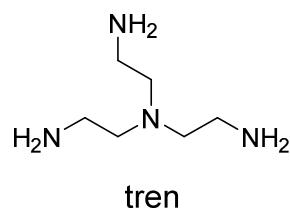
- ☐ Oktaedrisk
☐ Tetraedrisk
☐ Plankvadratisk
☐ Trigonalt bipyramidal

Oppsplitting og fylling av d-orbitaler:

$S =$

9. **Velg** forbindelsen(e) nedenfor som kan fjerne kobberionet i **L** for å danne fritt [2]katenan:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



I [2]katenan **L** kan kobberionet eksistere i de to oksidasjonstilstandene (+I) eller (+II), og hver av disse har ulik koordinasjonssfære (henholdsvis tetra- eller penta-koordinert).

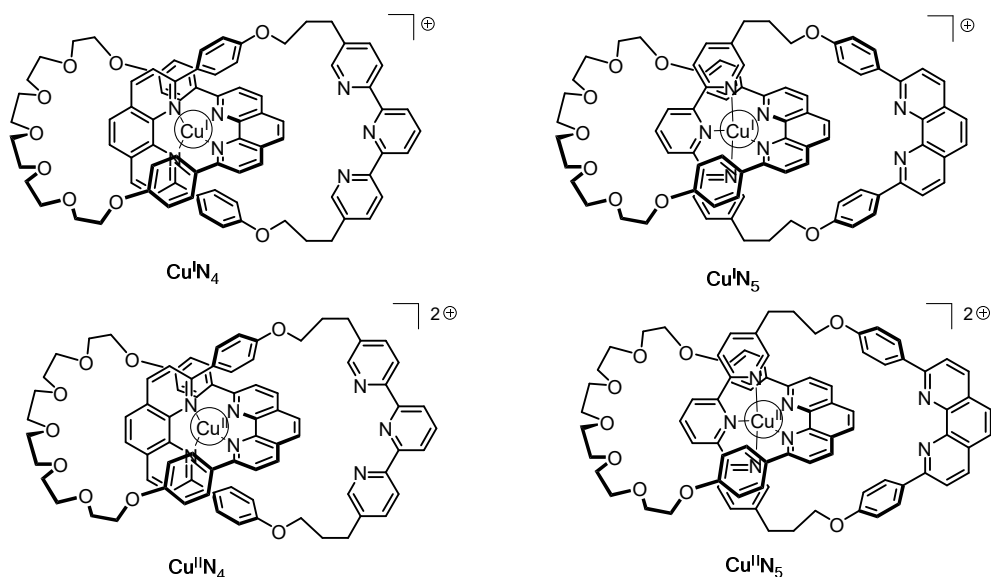


Fig. 2 – Tilstander av [2]katenan **L**

Stabiliteten til Cu(I)-kompleksene kan utledes ved å sammenligne deres elektronstrukturer med de tilsvarende for edelgassene.

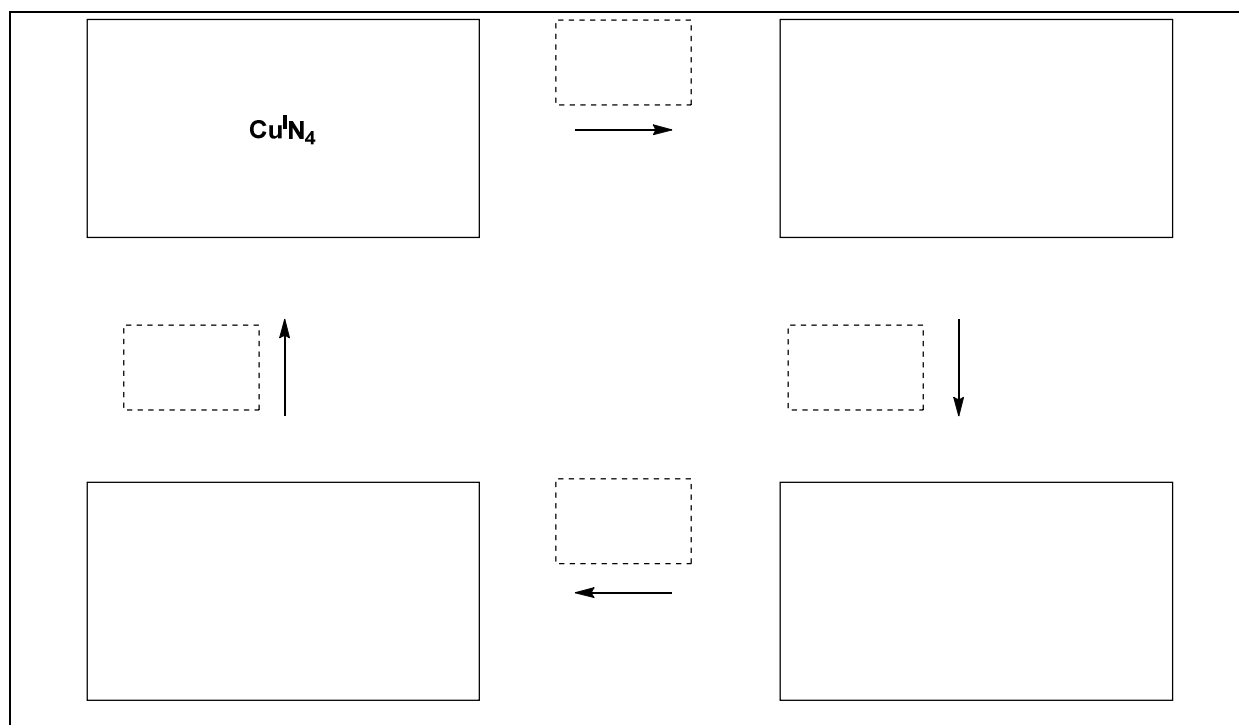
10. **Fyll ut** tomrommene med et tall eller en hake:

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ -komplekset har ... elektroner i koordinasjonssfæren til metallet.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ -komplekset har ... elektroner i koordinasjonssfæren til metallet.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ -komplekset er ☐ mer / ☐ mindre stabilt enn $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ -komplekset.

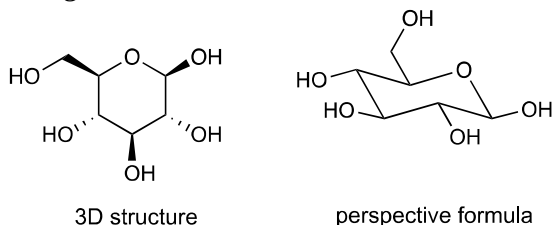
11. **Fyll ut** de heltrukne boksene med betegnelsen for de involverte kompleksene i Fig. 2 og **fullfør** sekvensen ved å bruke følgende notasjon i de stiplede boksene:  (rotasjon); $+e^-$; $-e^-$.



Oppgave	Spørsmål	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Totalt
T8	Poeng	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
6%	Resultat																

Oppgave T8: Identifikasjon og syntese av inositoler

I denne oppgaven definerer vi “3D-struktur (3D structure)” og “perspektivformel (perspective formula)” som vist for β -glukose i følgende figur.



Inositoler er sykloheksan-1,2,3,4,5,6-heksoler. Noen av disse seksring-forbindelsene, og i særdeleshet *myo*-inositol, er involvert i flere biologiske prosesser.

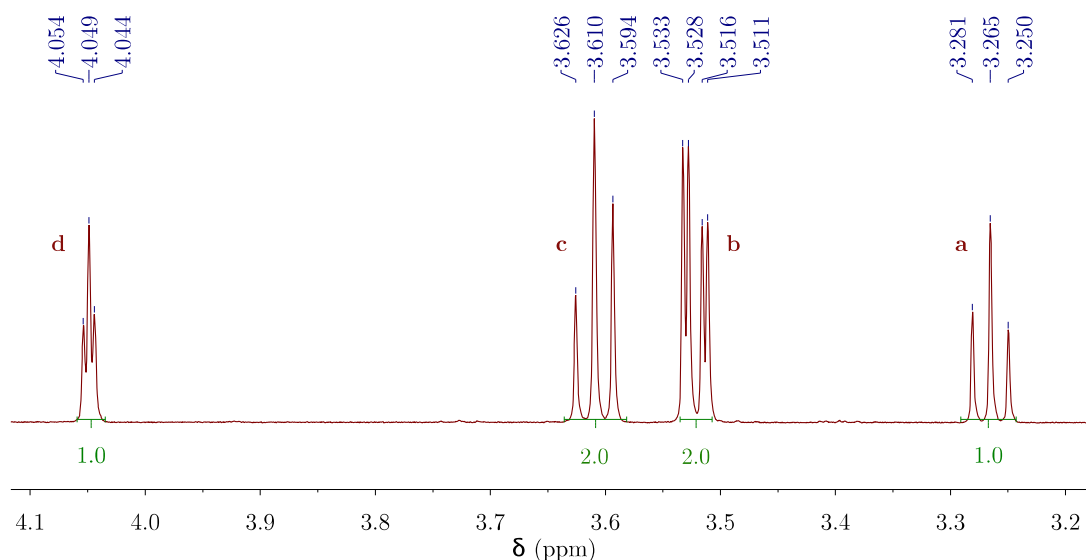
Strukturen til *myo*-inositol

1. **Tegn** den kjemiske strukturen til inositolene. Stereokjemiske detaljer skal ikke tas med.

Denne familien med molekyler inneholder 9 forskjellige stereoisomerer, inkludert enantiomerer.

2. **Tegn** 3D-strukturer for alle stereoisomerer som er optisk aktive.

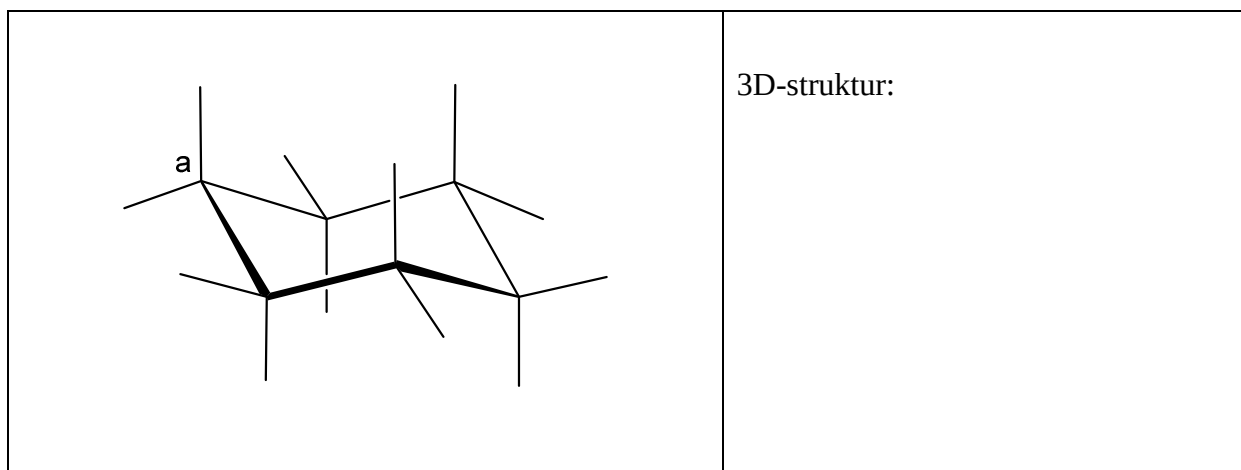
Strukturen til en spesifikk inositol kalt *myo*-inositol skal studeres her. Kun en stolform (stolkonformer) er fremtredende, og strukturen kan klarlegges fra ^1H NMR-spektrumet. Spektrumet nedenfor ble tatt opp ved 600 MHz i D_2O . Ingen andre signaler fra denne forbindelsen ble observert i spektrumet. Integralene er indikert under hvert signal i spektrumet.



3. **Skriv** molekylformelen for den viktigste forbindelsen som er dannet fra *myo*-inositol i denne prøven og som er konsistent med antallet protoner observert i ^1H NMR-spektrumet.

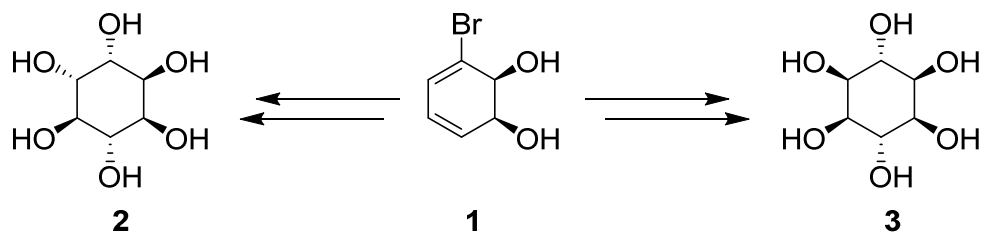
4. **Oppgi** antallet symmetriplan som finnes i dette molekylet, basert på antallet protonsignaler og deres integral.

5. **Fullfør** perspektivtegningen nedenfor til den mest stabile konformasjonen av *myo*-inositol. **Marker** deretter hvert hydrogen med tilhørende bokstav (**a**, **b**, **c** eller **d**) i henhold til NMR-spektrumet over. Proton **a** må være på karbon **a** i strukturen under. **Tegn** den tilhørende 3D-strukturen.



Syntese av inositoler

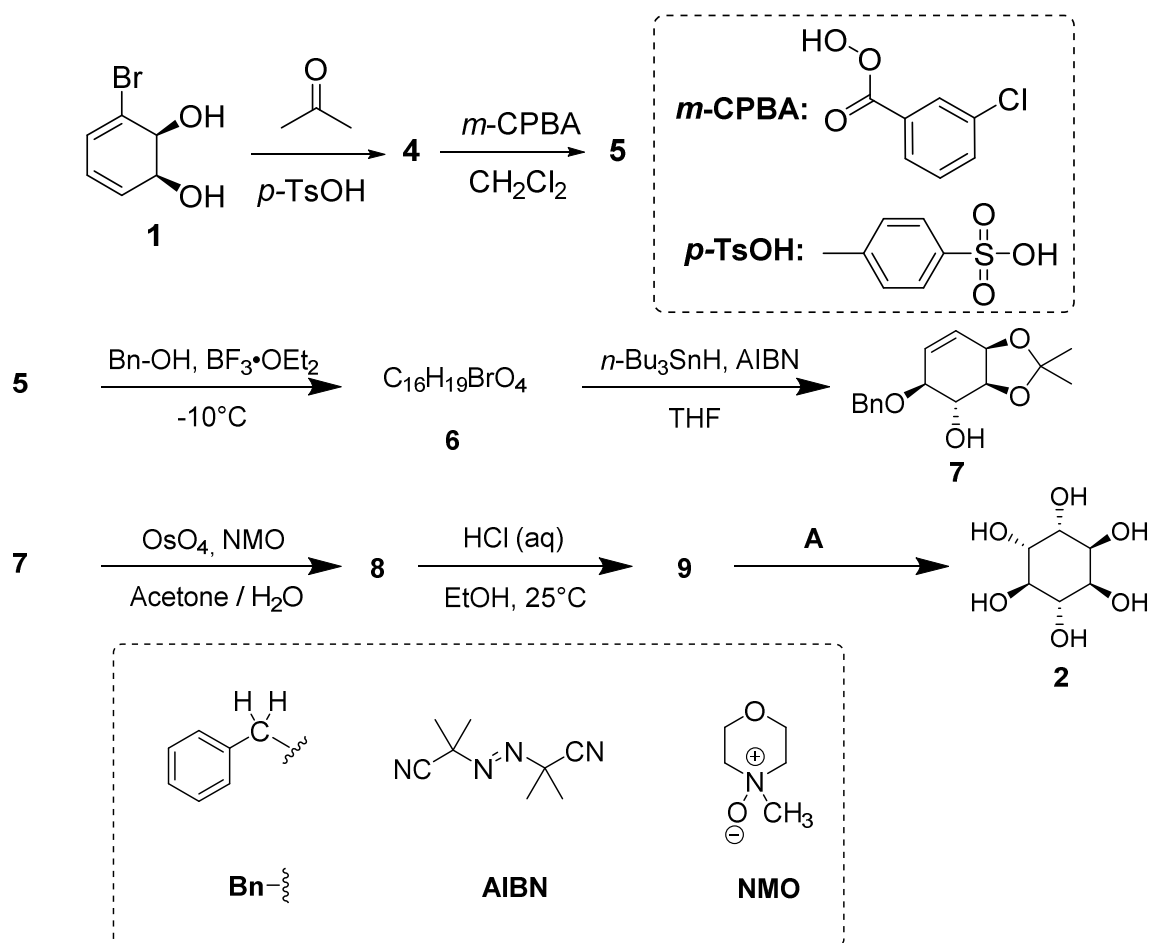
For medisinske formål er det nyttig å syntetisere enkelte inositolfosfater på stor skala. Vi skal studere syntesen av inositol **2** fra bromdiol **1**.



6. **Velg** det/de korrekte strukturforhold(ene) mellom **2** og **3**.

- ☐ enantiomerer
☐ epimerer
☐ diastereoisomerer
☐ atropoisomerer

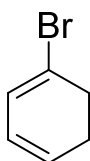
Inositol **2** kan syntetiseres fra forbindelse **1** i 7 steg.



7. **Tegn** 3D-strukturen til **4**.

4

8. Reaksjonen som leder til **5** finner sted på dobbeltbindingen med høyest elektrontetthet. Ta i betraktning strukturen 1-brom-1,3-sykloheksadien nedenfor, en delstruktur av **4**. **Sett ring rundt** dobbeltbindingen med høyest elektrontetthet. **Angi** alle elektroniske effekter som har opphav i bromatomet i egen figur.



9. **Tegn** 3D-strukturen til den viktigste diastereoisomeren av **5**.

5

10. **Oppgi** det totale antall stereoisomerer av **5** som kan dannes gjennom denne syntesen hvis man starter fra forbindelse **1** i enantiomer ren form.

11. For steget **5** → **6** kan et annet produkt med samme molekylformel, kalt **6'**, bli dannet. **Tegn** 3D-strukturene til **6** og **6'**.

6

6'

12. **Tegn** 3D-strukturen til diastereoisomerene **8** og **9**.

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

13. **Velg** de riktige reaksjonsbetingelsene **A** for å danne **2**.

- ☐ H₂, Pd/C
- ☐ K₂CO₃, HF
- ☐ HCOOH, H₂O
- ☐ BF₃·OEt₂

14. Hvis bromatomet i forbindelse **1** ikke hadde vært der, så ville en annen stereoisomer blitt dannet som sluttprodukt. Anta at stereoselektiviteten til reaksjonene i syntesen er uforandret og at de påfølgende stegene involverer det samme antallet ekvivalenter som for **2**. **Tegn** 3D-strukturen til denne stereoisomeren og **angi** forholdet til **2**.

- ☐ enantiomerer
- ☐ epimerer
- ☐ diastereoisomerer
- ☐ atropoisomerer

15. **Velg** trinnene som involverer fjerning av beskyttelsesgrupper eller dirigerende grupper i syntesen av **2** fra **1**.

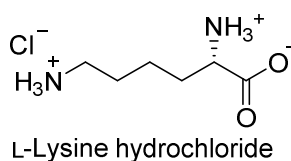
- ☐ **1** → **4**
- ☐ **4** → **5**
- ☐ **5** → **6**
- ☐ **6** → **7**
- ☐ **7** → **8**
- ☐ **8** → **9**
- ☐ **9** → **2**

Oppgave	Spørsmål	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Totalt
T9 7%	Poeng	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Resultat														

Oppgave T9: Syntese av levobupivakain

Del I.

Det lokalbedøvende legemidlet bupivakain (markedsført som Marcain) er på Verdens helseorganisasjons liste over essensielle medisiner. Legemiddelet brukes som en racemisk blanding, men det er blitt vist at en enantiomer av bupivakain, levobupivakain, er mindre skadelig for hjertet og derfor tryggere i bruk enn racematet. Levobupivakain kan syntetiseres fra den naturlig forekommende aminosyren L-lysin.



1. **Bestem** den absolute konfigurasjonen av det kirale senteret i L-lysinhydroklorid og **begrunn** svaret ditt ved å ordne substituentene i prioritert rekkefølge.

Konfigurasjon:	Prioritet 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

2. Forstavelsen L i L-lysin refererer til den relative konfigurasjonen. **Velg** alle riktige utsagn:

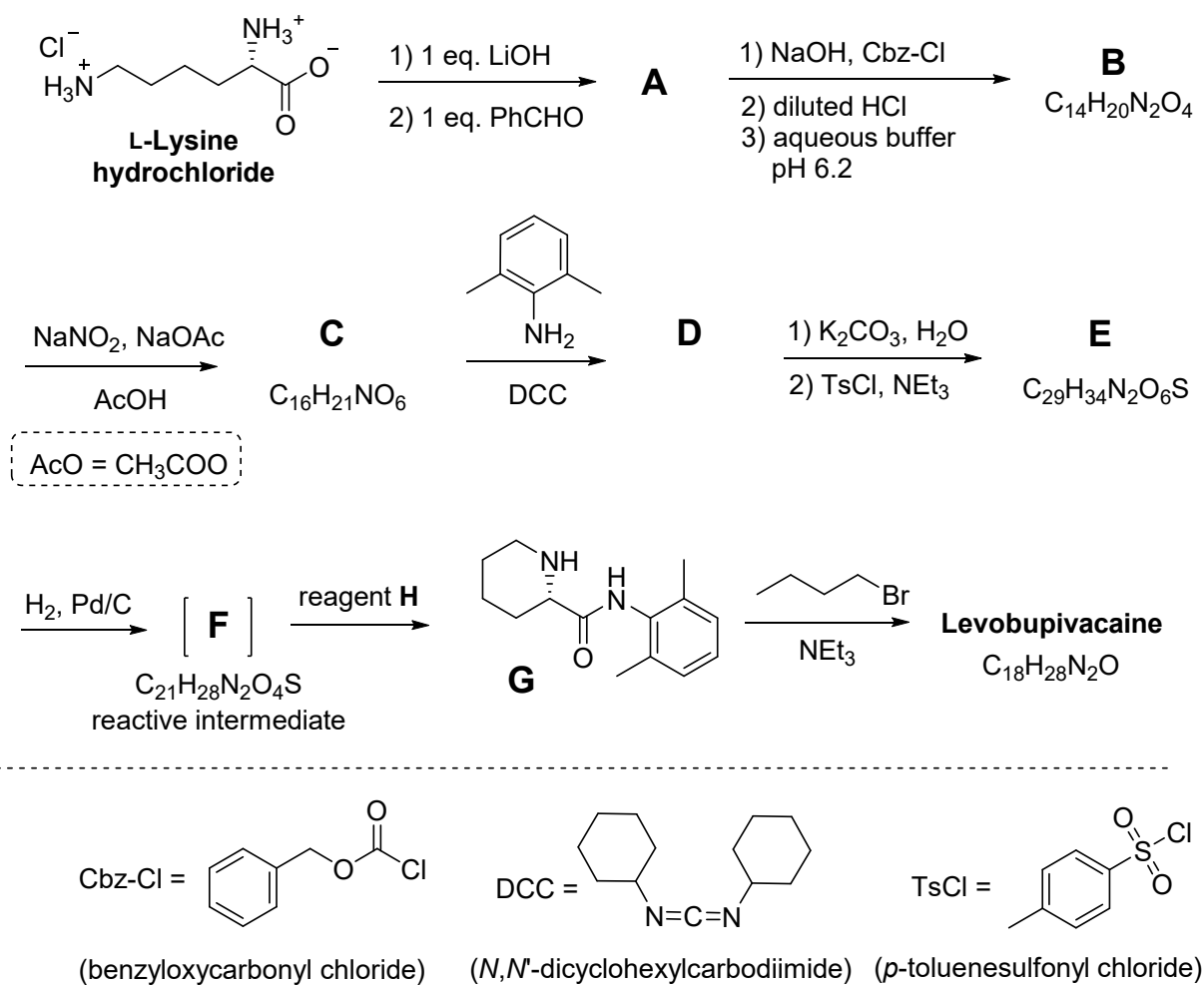
- ☐ Alle naturlig forekommende L-aminosyrer er levoroterende.
☐ Naturlig forekommende L-aminosyrer kan være levoroterende eller dextroroterende.
☐ Alle naturlig forekommende L-aminosyrer er (S).
☐ Alle naturlig forekommende L-aminosyrer er (R).

Vi ønsker ofte at kun én av amingruppene i L-lysin skal reagere. Et Cu²⁺-salt med overskudd av vandig hydroksid kan selektivt maskere reaktiviteten til en av amingruppene. Kun den ikke-komplekserte NH₂-gruppen er tilgjengelig for reaksjon etter at komplekset er dannet.

3. Ta som utgangspunkt at L-lysin er en bidentat ligand og at to molekyler L-lysin koordinerer til ett Cu²⁺-ion i nærvær av vandig hydroksid. **Tegn** strukturen til intermedietet/komplekset.

Kompleks

I syntesen av levobupivakain vist nedenfor er det heldigvis slik at samme amingruppe reagerer selv uten Cu²⁺-salt.



Fra dette punktet av kan du bruke forkortelsene som er foreslått i skjemaet ovenfor.

4. **Tegn** strukturen til forbindelse **A**. Indiker relevant stereokjemi.

A

5. Transformasjonen av L-lysin til **A** er (velg riktig(e) svar):

- ☐ en enantioselektiv reaksjon.
☐ en enantiospesifikk reaksjon.
☐ en regioselektiv reaksjon.

6. **Tegn** strukturene til forbindelsene **B–F**. Indiker relevant stereokjemi.

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

7. Hva er funksjonen til DCC i transformasjonen **C** $\rightarrow$ **D**?

- ☐ Beskyttelsesgruppe for amingruppen.
- ☐ Beskyttelsesgruppe for hydroksygruppen.
- ☐ Aktivierungsreagens for dannelse av amidbindingen.

8. TsCl brukes i syntesen for å muliggjøre:

- ☐ Nukleofil substitusjon av en amingruppe.
- ☐ Elektrophil substitusjon av en amingruppe.
- ☐ Nukleofil substitusjon av en hydroksygruppe.
- ☐ Elektrophil substitusjon av en hydroksygruppe.

9. **Kryss av** for alle reagenser som kan brukes som reagens **H**:

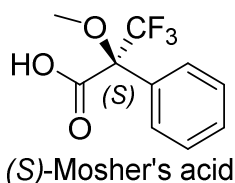
- | | |
|---|---|
| ☐ fortynnet HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ fortynnet KMnO ₄ | ☐ fortynnet NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Tegn** strukturen til levobupivakain. Indiker relevant stereokjemi.

Levobupivakain C₁₈H₂₈N₂O

Del II.

Syntesen av levobupivakain krever bruk av enantiomert rent L-lysin. En vanlig metode for å bestemme enantiomer renhet av aminosyrer er omgjøring til amider ved hjelp av Mosher's syre (Mosher's acid) (se strukturen til (S)-isomeren nedenfor).



11. **Tegn** strukturen til amidet som dannes når α -amingruppen i L-lysin reagerer med (S)-Mosher's syre. Stereokjemien til hvert kiralt senter må indikeres tydelig.

12. **Hvor mange produkter** vil dannes fra racemisk lysin og (S)-Mosher's syre (kun α -amingruppen i lysin vil reagere)?

- | |
|--|
| ☐ To diastereoisomere. |
| ☐ Fire diastereoisomere. |
| ☐ En racemisk blanding av to enantiomere. |
| ☐ Fire forbindelser: to enantiomere og to diastereoisomere. |

13. **Velg** metodene som kan brukes til å bestemme enantiomer renhet (kvantitativt) til lysin etter reaksjon med (S)-Mosher's syre:

- | |
|---|
| ☐ NMR-spektroskopi. |
| ☐ Væskeskromatografi. |
| ☐ Massespektrometri. |
| ☐ UV/vis-spektroskopi. |