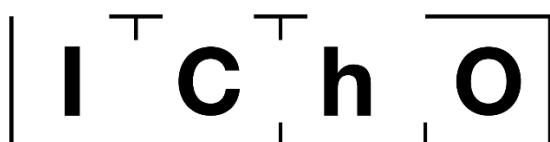


TEORETISK PRØVE



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

Making science together!

2019-07-26



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

Almene instruktioner

- Dette teoretiske prøvesæt består af 76 sider.
- Du kan begynde opgaveløsningen, så snart ”Start” kommandoen bliver givet.
- Du har 5 timer til at færdiggøre prøven.
- Alle resultater og svar SKAL skrives tydeligt med kuglepen i de dertil indrettede bokse i opgavesættet. Svar skrevet udenfor boksene vil ikke blive bedømt.
- Hvis du har brug for kladdepapir, så skriv på bagsiderne. HUSK, at svar skrevet udenfor boksene ikke bliver bedømt.
- Anvend kun den udleverede kuglepen og lommeregner.
- Den officielle engelske udgave af opgavesættet kan lånes, hvis der er ting i oversættelsen, du ikke helt forstår.
- Hvis du har brug for at forlade lokalet (for at komme på potten eller for at have noget at spise eller drikke), så vift med det relevante IChO kort. Babysitteren vil da komme og følge dig ud.
- For multiple-choice spørgsmål gælder: hvis du vil ændre et svar, så fyld boksen med det forkerte svar helt ud, og tegn en ny tom boks lige ved siden af.
- Babysitteren vil sige til, når der er 30 minutter til ”Stop” kommandoen.
- Du skal ophøre med at skrive, så snart du hører ”Stop” kommandoen. Hvis du ikke stopper, inden der er gået $\frac{1}{2}$ minut, vil du få nul points i den teoretiske prøve.
- Efter ”Stop” kommandoen har lydt, skal du lægge prøvehæftet i din prøvekonvolut og så blive siddende på din plads. Babysitteren vil så komme til dig, forsegle prøvekonvolutten i dit påsyn og tage den med sig.

Held og lykke!

Indholdsfortegnelse

Denne teoretiske prøve består af 9 uafhængige opgaver, se nedenfor. Vægtningen af opgaverne fremgår af tallene i parenteserne.

Opgave T1: Den uendelige brønd og butadien	(6%)	s. 9
Opgave T2: Hydrogenproduktion ved spaltning af vand	(7%)	s. 15
Opgave T3: Ka' du li' mælkehvid sølvchlorid?	(5%)	s. 23
Opgave T4: Den kat-astrofale opdagelse af diiod	(7%)	s. 30
Opgave T5: Azobenzen – β -cyclodextrin komplekser og nanomaskiner	(8%)	s. 38
Opgave T6: Karakterisering af en blok-copolymer	(8%)	s. 49
Opgave T7: Ka' du huske åbningsceremonien?	(6%)	s. 59
Opgave T8: Identifikation og syntese af inositoler	(6%)	s. 66
Opgave T9: Syntese af levobupivacain	(7%)	s. 72

Fysiske konstanter og ligninger

Avogadros konstant:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Gaskonstanten:	$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard tryk:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosfærisk tryk:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Nulpunkt for Celsius skalaen:	273,15 K
Faradays konstant:	$F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatttimer:	$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Plancks konstant:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Lysets hastighed i vacuum:	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementarladningen:	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Elektrisk effekt:	$P = \Delta E \times I$
Nyttevirkning:	$\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$
Planck-Einstein relation:	$E = hc / \lambda$
Idealgas ligningen:	$pV = nRT$
Gibbs fri energi:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Reaktionsbrøken Q for en reaktion $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
Henderson–Hasselbalch ligningen:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

Nernst–Peterson ligningen:

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

hvor Q er reaktionsbrøken for reduktion-reaktionen

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

Lambert-Beers lov:

$$A = \varepsilon lc$$

Integrerede hastighedsudtryk:

- Nulte orden:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- Første orden:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

- Anden orden:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Halveringstiden for en første ordens reaktion:

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

Number average molære masse M_n :

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

Mass average molære masse M_w :

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

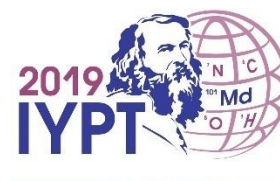
Polydispersitet indeks I_p :

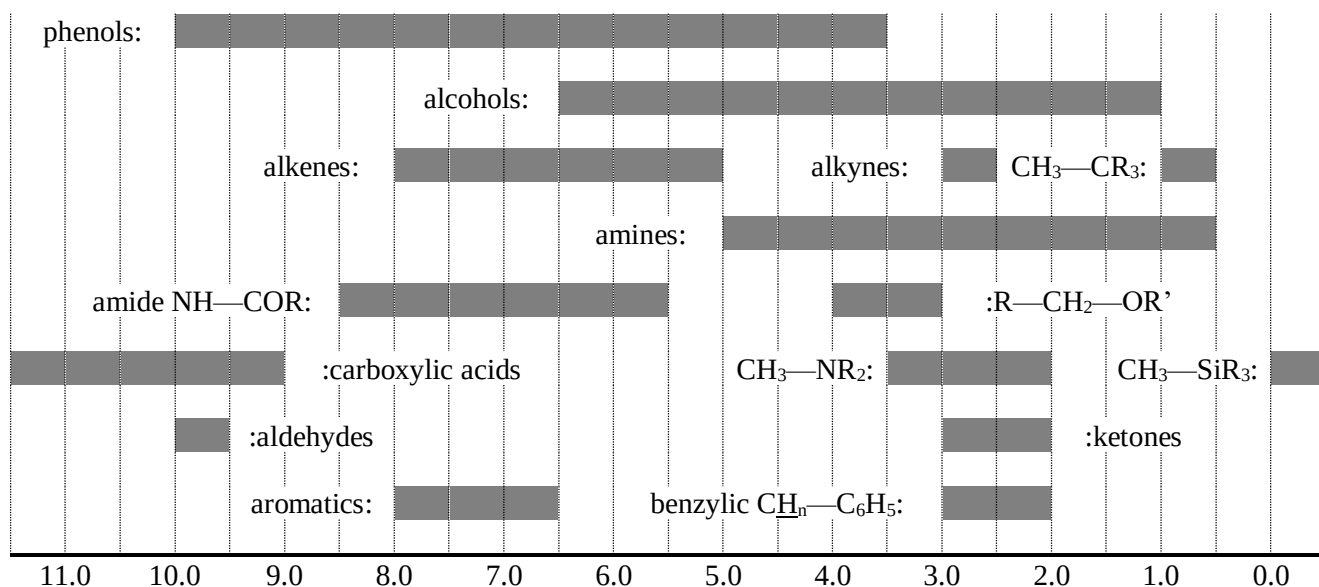
$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

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

eq = equatorial, ax = axial

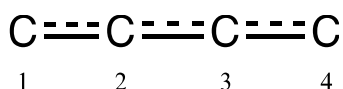
IR spektroskopi tabel

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

Opgave	Spg.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1	Point	3	4	4	2	3	2	2	4,5	2,5	3	3	33
6 %	Score												

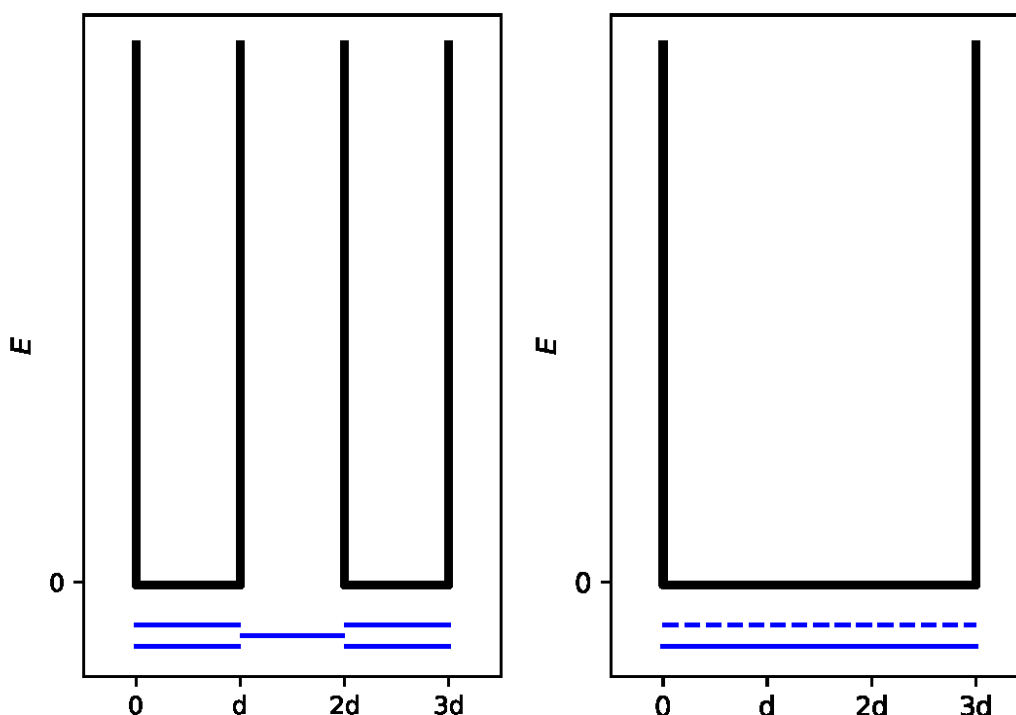
Opgave T1: Den uendelige brønd og butadien

Buta-1,3-dien molekylet skrives ofte som $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, med skiftevis enkelt og dobbelt bindinger. Imidlertid er den kemiske reaktivitet ikke i overensstemmelse med denne beskrivelse og π -elektronerne kan bedre beskrives som en fordeling henover de tre bindinger:



Dette system kan beskrives som en 1D boks (dvs. en uendelig dyb brønd), hvor elektronerne er frie. Energien af en elektron i den uendelige dybe brønd med længden L er: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, hvor n er et positiv heltal (et naturligt tal).

- Vi ser på to forskellige modeller. **Indtegn** (mindst) de tre laveste energiniveauer E_n **for hver model** i deres respektive diagram, og vis, hvordan de relative energiniveauer ligger i de to modeller.



Model 1 (« lokaliserede »): π -elektronerne er lokaliseret på hver af de to yderste bindinger og er derfor i to separate uendelige dybe brønde med længden d .

Model 2 (« delokaliserede »): π -elektronerne er delokaliseret på hele molekylet og er derfor i en enkelt uendelig dyb brønd med længden $3d$.

2. **Placér** π -elektronerne i model 1 i diagrammet fra før, og **opskriv** den totale energi af π -systemet i model 1, som funktion af h , m_e og d .

$$E(1) =$$

3. **Placér** π -elektronerne i model 2 i diagrammet fra før, og **opskriv** den totale energi af π -systemet i model 1, som funktion af h , m_e og d .

$$E(2) =$$

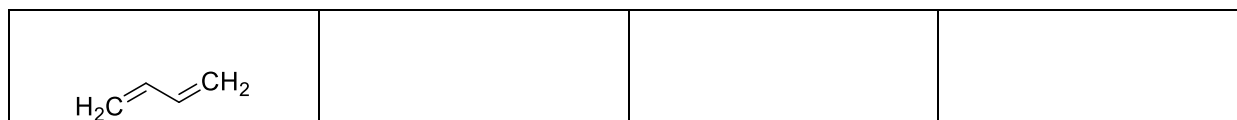
Konjugeringsenergien er den totale energi af det faktiske π -system, minus summen af energierne af de etten molekyler, der tilsammen har samme antal elektroner.

4. **Opskriv** konjugeringsenergien ΔE_c for butadien, som funktion af h , m_e og d .

$$\Delta E_c =$$

Models 1 og 2 er for simple. En ny model vil blive beskrevet nedenfor.

5. **Tegn** tre andre resonansstrukturer af butadien vha. Lewis notation.



For at tage hensyn til størrelsen af carbonatomerne, ændres model 2 til model 3, som følger:

- den nye længde af brønden er L , og brønden er placeret på x-aksen mellem 0 og L ;
- Carbonatomerne befinder sig på x-aksen i $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ og $7L/8$.

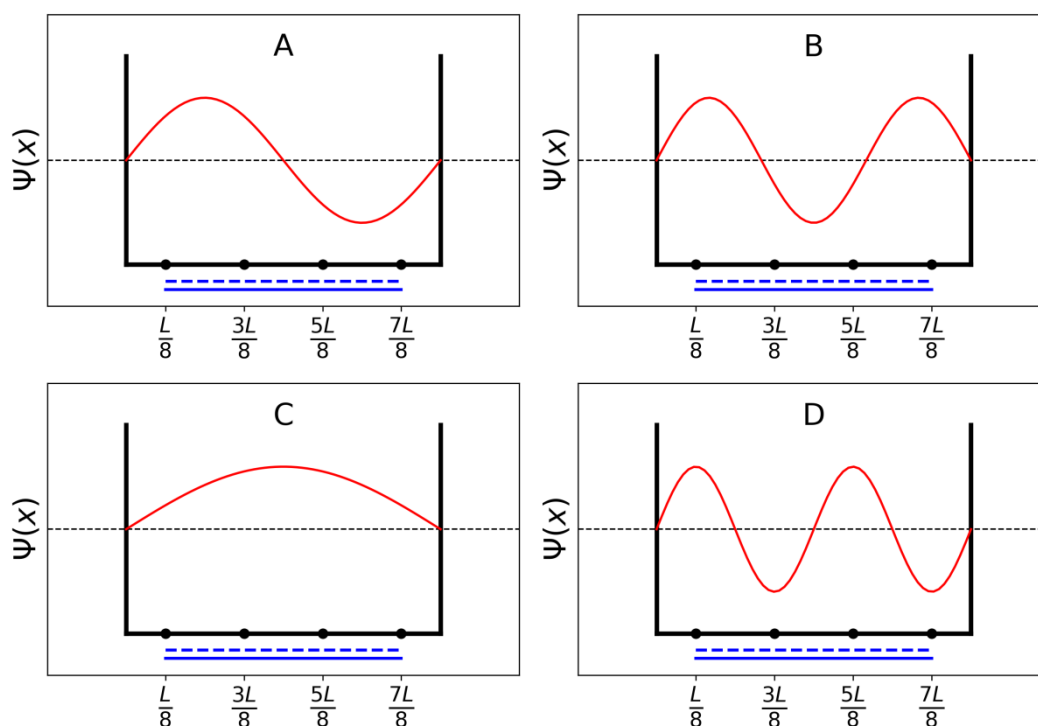
For hvert niveau n er π -bølgefunktionen givet som:

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

og π -elektrondensiteten for et system med N π -elektroner er:

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

De fire π -bølgefunktioner, som svarer til molekylorbitalerne for π -system, er vist nedenfor (i tilfældig rækkefølge).



6. **Rangér** energierne for de fire π -bølgefunktioner (E_A , E_B , E_C og E_D).

<
<
<

7. **Angiv**, hvilke af de fire (A, B, C eller D) orbitaler, der fyldt med elektroner i butadien.

8. Anvend model 3 til at **beregne** værdierne af π -bølgefunktionerne ψ_n for de besatte niveauer i positionerne 0, $L/4$ og $L/2$, for $n = 1$ henholdsvis $n = 2$, som en funktion af L .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

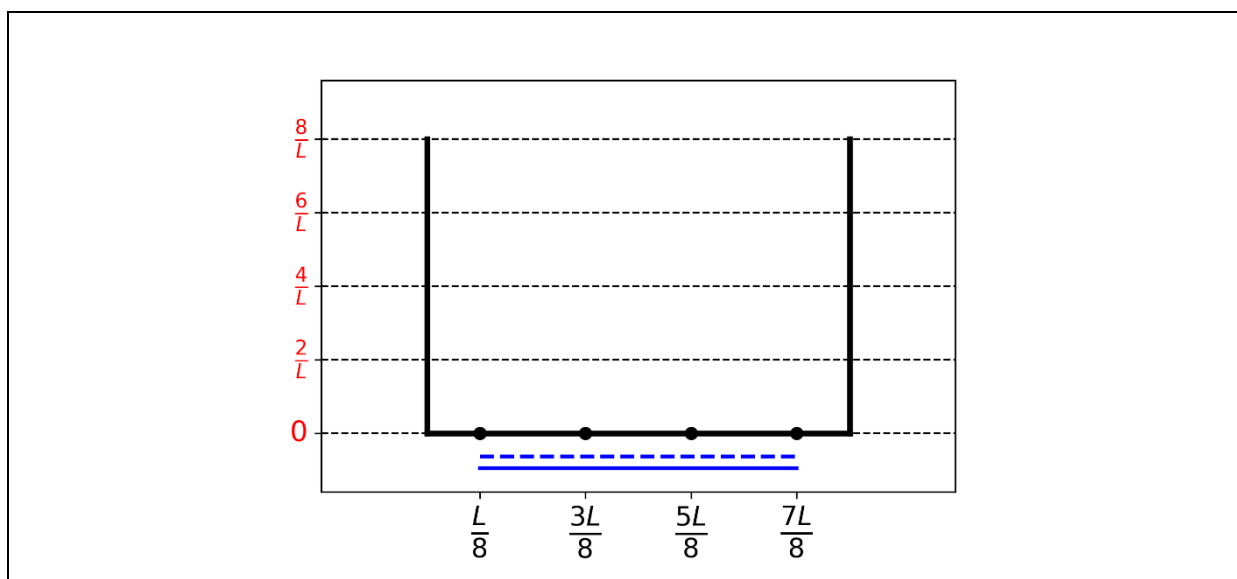
9. Anvend model 3 til at **beregne** værdierne af π -elektrondensiteten i positionerne 0, $L/4$ og $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Tegn** π -elektrondensiteten mellem 0 og L .



11. **Rangér** følgende C-C bindinger (B1, B2, ..., B5) efter stigende længde. Anvend symbolerne = eller <:

- B1: C1C2 i butadien-molekylet
- B2 : C2C3 i butadien-molekylet
- B3 : C3C4 i butadien-molekylet
- B4 : CC i ethan-molekylet
- B5 : CC i ethen-molekylet

Opgave	Spg.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2	Point	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7 %	Score											

Opgave T2: Hydrogenproduktion ved spaltning af vand

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) kan anvendes som et alternativ til carbondioxid-dannende brændstoffer. Derfor er det en stor udfordring at mindske prisen og miljøpåvirkningen for fremstillingen. Spaltning af vand er i denne sammenhæng en lovende teknologi.

1. **Opskriv** et afstemt reaktionsskema for spaltningen af flydende vand, hvor vand har koefficienten 1.

2. Ved udelukkende at anvende de givne termodynamiske data, skal du **vise ved beregning**, om reaktionen er spontan at 298 K.

Beregninger:

Er reaktionen spontan?

☐ Ja

☐ Nej

Spaltning af vand kan gøres elektrokemisk ved hjælp af to elektroder i et surt vandbad, der er forbundet til en generator (Fig. 1). Der dannes gasbobler ved begge elektroder.

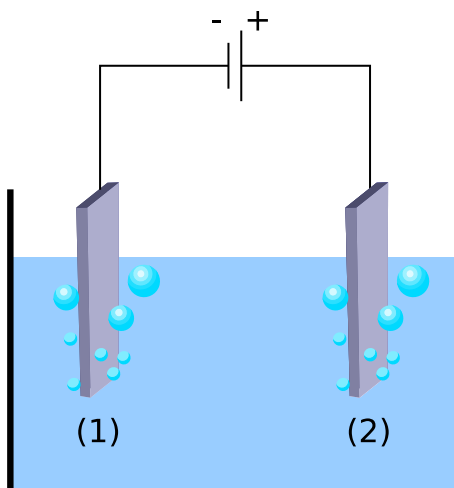


Fig. 1 – Elektrokemisk celle til spaltning af vand.

3. **Opskriv** et afstemt reaktionsskema for hver af de to elektrokemiske halvcelle reaktioner, der finder sted ved hver af elektroderne.

Ved elektrode (1):

Ved elektrode (2):

4. **Beregn** den nødvendige spænding, ΔE_{th} der mindst skal lægges over elektroderne - vha. de givne termodynamiske data (eller spørgsmål 2), for at gøre processen spontan ved 298 K. Antag, at alle reaktanter og produkter er i deres standardtilstand. **Sæt kryds** ved den rigtige betingelse, og angiv talværdien med 3 decimaler.

Beregning:

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

☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ hvor $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots$ V

(husk at angive resultatet med 3 decimaler)

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

Hvis du ikke kunne beregne ΔE_{th} , så anvend værdien 1,200 V
i resten af opgaven.

Eksperimentelt viser det sig at være nødvendigt med en højere spænding for at kunne spalte vand. For en given Pt-katode er minimumspændingen, ΔE_{min} , for at spalte vand afhængig af, hvilken slags anode der anvendes. Se nedenstående tabel:

Anode	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Forskellen mellem ΔE_{min} og ΔE_{th} er det, der giver tabet i cellen.

5. **Opskriv** et udtryk for effektnytttevirkningen η_{elec} (den brøkdelt af effekten, der går til spaltning af vand) som funktion af ΔE_{th} og ΔE_{min} . **Beregn** nyttevirkningen, hvis man antager, at der er samme elektrisk strøm, I , som før, og du anvender en Pt katode og en Fe₂O₃ anode. **Angiv**, hvilken af de i tabellen nævnte anoder, der giver den største nyttevirkning.

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

Effektnytttevirkningen, når der anvendes Pt og Fe₂O₃ elektroder:

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

Den mest effektive anode (størst effektnytttevirkning):

Hvis du ikke kunne beregne η_{elec} , kan værdien $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ anvendes i resten af opgaven.

Et alternativ til elektrolyse af vand er direkte fotokatalytisk spaltning af vand. Man anvender en halvleder, som kan aktiveres ved at absorbere lys, hvilket skaber et elektrisk potentiale.

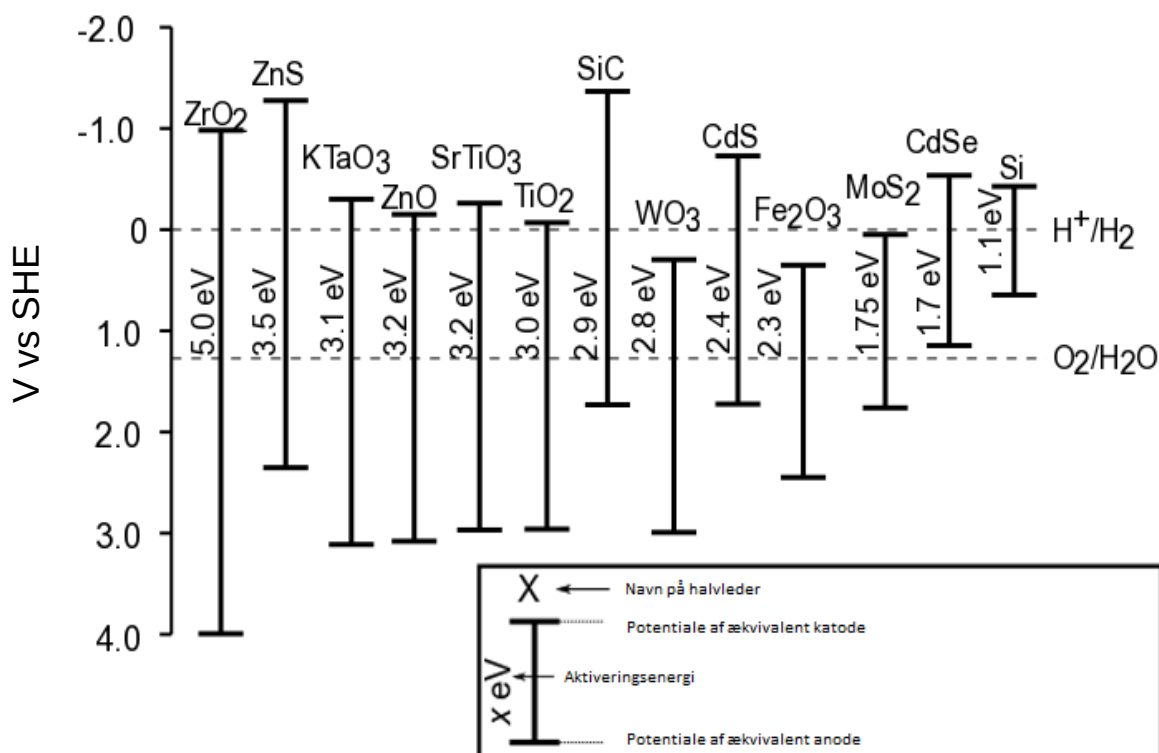


Fig. 2 – Aktiveringsbetingelse og ækvivalent elektrode potentiale for forskellige halvledere. De stiplede linjer svarer til vands oxidationspotentiale og reduktionspotentiale. SHE = Standard Hydrogen Elektrode

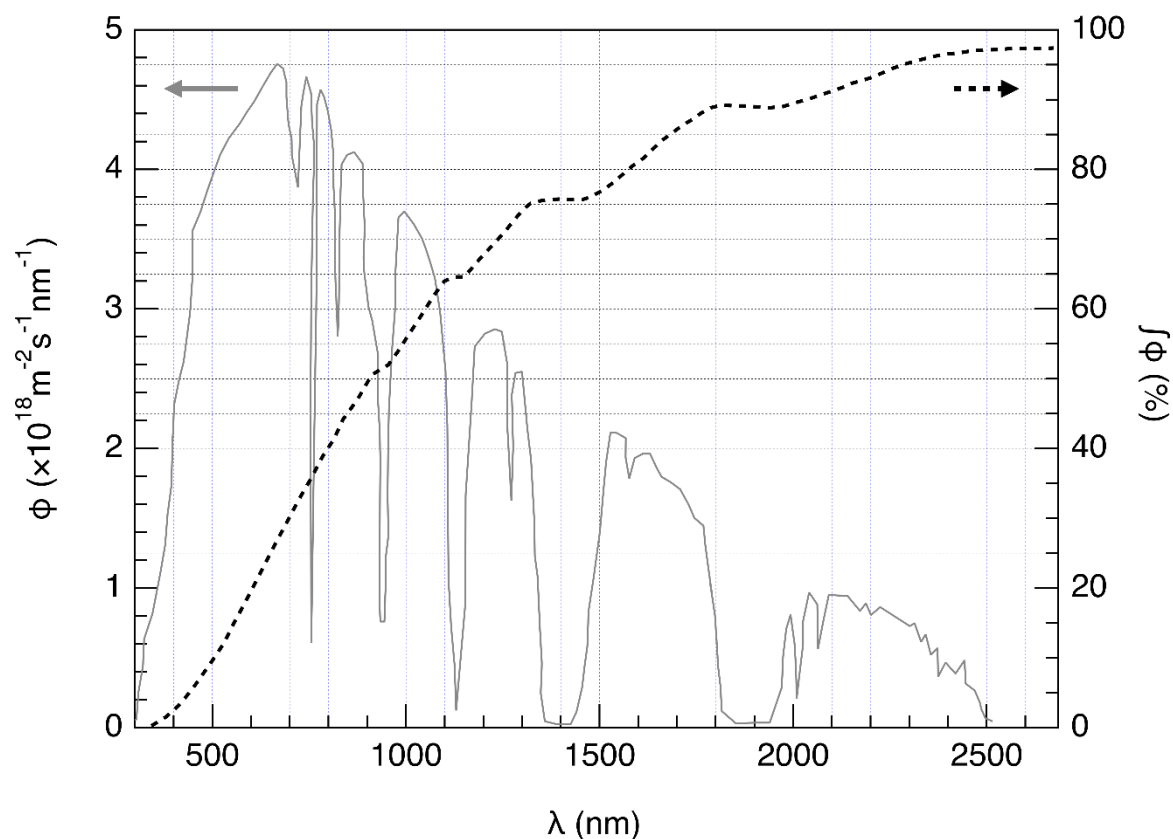


Fig. 3 – Venstre akse: den spektrale fordeling af fotonfluxen, ϕ fra solen. Fotonfluxen er antallet af fotoner per kvadratmeter per sekund, der rammer halvlederen. Højre akse og stiplede linje: den kumulerede fotonflux (dvs. andelen af fotoner med denne bølgelængde eller mindre).

6. **Beregn**, hvilken del af fotonfluxen fra solen, der kan aktivere følgende halvledere: TiO_2 , CdS , Si . **Vær** omhyggelig med at angive de ligninger og enheder, der anvendes i udregningen.

Forklaring / beregning:

	Estimeret andel
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Aktiveringen af halvledere ændrer overfladepotentialet, så man kan opfatte det som to elektroder med forskellige potentialer.

7. Brug data i Fig 2 til at **udvælge** de halvledere, der når de er blevet aktiveret, kan virke både som anode og katode i spaltningen af vand.

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

8. **Angiv**, hvilken halvleder der når den anvendes både som katode og anode, vil være mest effektiv til at spalte vand ved belysning af solen.

Dannelse af H_2 og O_2 , når en halvleder blev belyst med sollys ved $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ og p_{atm} er blevet studeret for nyligt. Hvis det indkommende lys havde effekten, $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ og en fotoelektrode med et overfladeareal $S = 16\text{ mm}^2$, blev en produktion på $V = 0,37\text{ cm}^3$ af $\text{H}_2(\text{g})$ målt efter $\Delta t = 1$ times reaktion.

9. **Beregn** effektnytttevirkningen η_{direct} af omdannelsen.

Beregning:

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

*Hvis du ikke kunne beregne η_{direct} , så anvend $\eta_{\text{direct}} = 10\%$
i resten af opgaven.*

Man kan nu sammenligne de to måder at omdanne solenergi til hydrogen: direkte fotokatalyse, og indirekte foto-elektrolyse hvor et solcellepanel kombineres med et elektrolysekar. Nyttevirkningen af solcellepaneler på markedet er ca. $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Sammenlign** effektnyttevirkningen af de to metoder, η_{direct} og η_{indirect} , anvend Fe_2O_3 og Pt elektroder til elektrolysen.

Beregning:

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

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

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

Opgave	Spg.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3	Points	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5 %	Score													

Opgave T3: Ka' du li' mælkehvid sølvchlorid?

Data ved 298 K:

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

Kompleksitetskonstant for $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $K_k = 10^{7.2}$

Potentialer relativt til standard hydrogen-elektroden:

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

Potential for $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (i havvand): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

Del A: Citater fra en kemiforelæsning med Louis Joseph Gay-Lussac

De følgende citater fra en kemiforelæsning af Louis Joseph Gay-Lussac (fransk kemiker og fysiker, 1778–1850) handler om nogle af sølvchlorids egenskaber.

Citat A: “Nu vil jeg snakke om sølvchlorid, et mælkehvidt fast stof. Det kan let fremstilles ved at hælde saltsyre i en vandig opløsning af sølvnitrat.”

Citat B: “Dette salt har ingen smag, da det er uopløseligt.”

Citat C: “Denne forbindelse er fuldstændigt uopløseligt i alkohol og endda i syrer med undtagelse af koncentreret saltsyre, der let kan opløse det.”

Citat D: “Derimod er sølvchlorid meget opløseligt i en vandig opløsning af ammoniak.”

Citat E: “Derefter kan vi få sølvchlorid frem igen ved at tilsætte en syre, der reagerer med ammoniak.”

Citat F: “Hvis du bruger en sølvskål til at fordampe havvand, får du natriumchlorid blandet med et mælkehvidt fast stof.”

1. **Citat A:** Skriv det afstemte reaktionsskema for dannelse af AgCl(s) .

2. **Citat B:** Udregn opløseligheden s af AgCl i vand ved 298 K in mol L^{-1} .

Udregning:

$s =$

mol L^{-1}

3. **Citat C:** I en meget koncentreret opløsning af chlorid-ioner dannes et veldefineret kompleks med støkiometri 1:2. **Angiv** i hvert domæne på aksen nedenfor, hvilken sølv-specie der er den dominerende. Aksen er kvalitativ og $pCl = -\log[Cl^-]$ stiger fra venstre til højre. (Du skal ikke give værdierne for pCl ved grænserne.)



Citat D: Når ammoniak tilsættes til sølvchlorid, dannes et veldefineret kompleks med støkiometri n .

4. **Opskriv** et afstemt reaktionsskema for dannelsen af komplekset $[Ag(NH_3)_n]^+$ fra sølvchlorid og **udregn** ligevægtskonstanten.

Reaktionsskema:

Udregning:

$$K =$$

Hvis du ikke kunne bestemme K , kan du benytte den følgende værdi i resten af opgaven: $K = 10^{-3}$

5. Ammoniak tilsættes til 0,1 mol af sølvchlorid i 1 L vand indtil det sidste korn af fast stof forsvinder. I dette øjeblik er $[NH_3] = 1,78$ M. **Bestem** støkiometrien af komplekset (du kan se bort fra effekten af fortyndingen).

Udregning:

$$n =$$

6. **Opskriv** det afstemte reaktionsskema, der svarer til **citat E**.

7. **Opskriv** et afstemt reaktionsskema for dannelsen af det faste stof i **citat F**. Antag at havvand er let basisk og rigt på dioxygen, og at fast sølv kan reducere dioxygen ved disse betingelser. Du skal bruge koefficienten 1 for dioxygen. **Udregn** ligevægtskonstanten ved 298 K.

Reaktionsskema:

Udregning:

 $K =$ **Del B: Mohrs metode**

Mohrs metode er baseret på den kolorimetrisk titrering af Cl^- med Ag^+ under tilstedeværelsen af kaliumchromat (2K^+ , CrO_4^{2-}). Tre dråber ($\sim 0,5 \text{ mL}$) af en K_2CrO_4 opløsning på $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ tilsættes til $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ af en natriumchlorid opløsning af ukendt koncentration, C_{Cl} . Denne opløsning titreres da med sølvnitrat (Ag^+ , NO_3^-) med $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ M}$, hvilket fører til dannelsen af det faste stof **A**. Et rødt bundfald (**B**) dukker op ved $V_{\text{Ag}} = 4,30 \text{ mL}$.

8. **Opskriv** afstemte reaktionsskemaer for de to reaktioner, der sker under eksperimentet. **Udregn** deres ligevægtskonstanter.

$K^{\circ}_1 =$

$K^{\circ}_2 =$

9. **Identificer** de faste stoffer.

A:

B:

10. **Udregn** den ukendte koncentration C_{Cl} af chlorid-ioner i natriumchlorid-opløsningen.

Udregning:

$C_{\text{Cl}} =$

M

Hvis du ikke kan udregne C_{Cl} , kan værdien $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ M}$ benyttes i resten af opgaven.

11. **Udregn** det mindste volumen $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ hvor $\text{AgCl}(\text{s})$ udfælder.

Udregning:

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

12. **Udregn** den resterende koncentration $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ af chlorid-ioner, når sølvchromat begynder at bundfælde. **Begrund** hvorfor CrO_4^{2-} er en god indikator ved at sammenligne to værdier.

Udregning:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \quad \text{M}$$

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

Opgave	Spg.	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4	Point	6	9	8	5	6	2	2	12	50
7 %	Score									

Opgave T4: Den kat-astrofale opdagelse af diiod

I det 19. århundrede var den franske entreprenør B. Courtois rigtig god til at producere nitrateret **A** ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$), som blev brugt til krudt. Oprindeligt blev **A** importeret fra Asien, men stoffet blev senere produceret ud fra nitrateret **B** ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$). **A** bliver dannet via en udskiftningsreaktion, hvor **B** reagerer med **C**, som kommer fra alger.

1. **Bestem** formelen for nitraterne **A** og **B**, når du ved, at de er vandfrie salte af alkali- eller jordalkalimetaller ($\mathbf{M_A}$ og $\mathbf{M_B}$). Ét af nitraterne indeholder maks 1 w% urenheder, mens den anden indeholder 9 ± 3 w% urenheder. Masseprocenten af metal i saltene er henholdsvis 38,4 w% og 22,4 w%. **Begrund** dit svar med beregninger.

A:**B:**

A dannes ved at blande 262,2 g af det faste stof **C** med en opløsning, der indeholder 442,8 g **B**. Det vides, at **B** er i overskud. Når **B** og **C** er blevet blandet, dannes et hvidt bundfald **D**, som fjernes ved filtrering. Til sidst fordampes væsken i filtratet, og det faste produkt **E** ligger tilbage. Efter syntesen er færdig, varmes **E** op, indtil massen af prøven (der nu kun indeholder nitritter, NO_2^-) er konstant. Under opvarmningen dannes der kun én gas: dioxygen. Der blev dannet 60,48 L gas ved 0 °C og 1 atm (du kan regne med, at dioxygen opfører sig som en ideal gas).

2. **Beregn** sammensætningen (i w%) af blandingen **E**, som kun består af **A** og **B** og ingen andre urenheder. Antag, at **C** er et rent, vandfrit stof.

w% **A**:

w% **B**:

3. **Bestem** formelen for **C** og **D**, og **skriv** et afstemt reaktionsskema for reaktionen mellem **B** og **C**.

C:**D:**Reaktion mellem **B** og **C**:

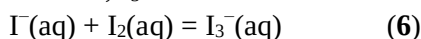
Da Courtois i 1811 arbejdede med aske fra alger, opdagede han, at hans kobberskåle blev slidt op meget hurtigt. Han besluttede sig for at undersøge sagen lidt nærmere, men en dag kom hans kat ind i laboratoriet og væltede koncentreret svovlsyre ned på algeasken. Violette dampe steg med det samme op fra skålen (**1**, svovlsyre er oxidationsmidlet): katten havde opdaget diiod (I_2)! (Franskmændene giver fejlagtigt Courtois æren, men det var jo faktisk kattens fortjeneste.) Diiod var skyld i korrosionen af kobberskålene (**2**). På grund af de mange medicinske anvendelser af diiod begyndte Courtois at producere det ud fra alger og dichlor (**3**).

I dag produceres diiod ud fra reaktanterne (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) eller (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. **Skriv** afstemte reaktionsskemaer for reaktion 1–5.

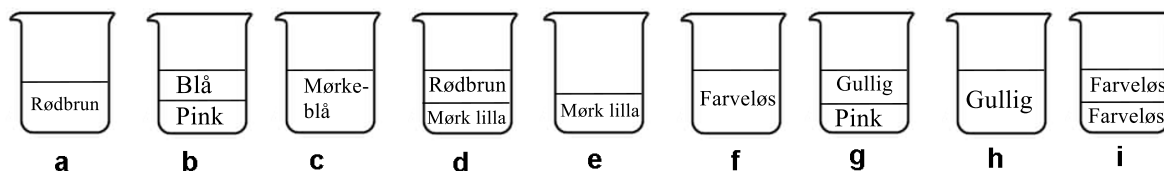
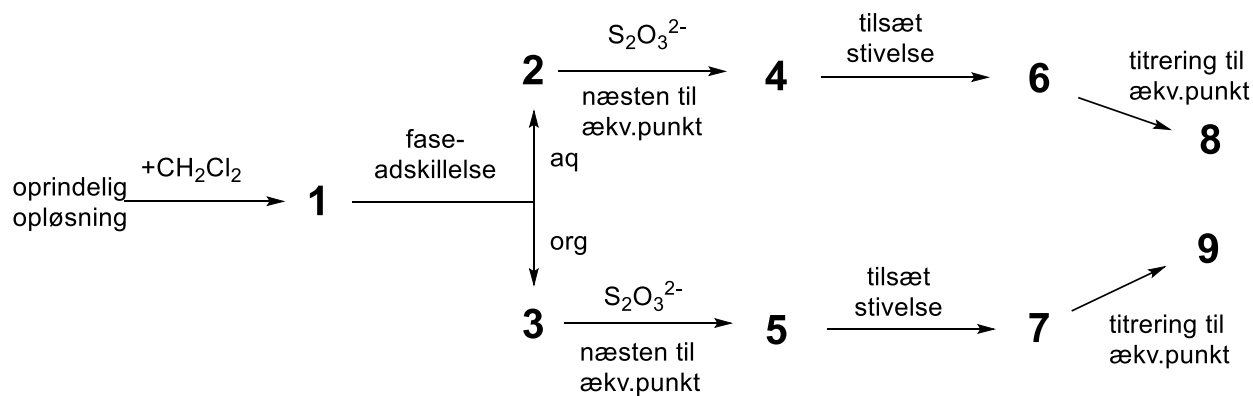
1
2
3
4
5

Opløseligheden af diiod i vand er meget begrænset, men øges betragteligt ved tilsætning af iodid-ioner. Tilsammen danner de ioner såsom triiodid, I_3^- :



Ligevægt (6) kan studeres via ekstraktion af I_2 med dichlormethan. Ionerne I^- og I_3^- er ikke opløselige i organiske solventer, men det er I_2 . Ved ekstraktion er I_2 15 gange mere koncentreret i dichlormethan end i vand.

Følgende eksperiment blev udført. Den oprindelige opløsning blev fremstillet ved at opløse nogle få krystaller af fast diiod i 50,0 mL af en vandig opløsning af kaliumiodid (0,1112 g). Derefter blev 50,0 mL dichlormethan tilsat, og blandingen blev rystet grundigt, indtil den nåede ligevægt. Faserne blev adskilt og titreret hver for sig med en opløsning af natriumthiosulfat-pentahydrat (14,9080 g opløst i vand, fortyndet til 1,000 L) med stivelse som indikator. Der blev brugt henholdsvis 16,20 mL til at titrere den organiske fase og 8,00 mL til den vandige fase. Processen er skitseret nedenfor:



5. **Match** de forskellige trin på figuren (1–9) og skitserne, der viser farverne af de forskellige opløsninger (a–i)

Trin	Opløsning
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Skriv** afstemte reaktionsligninger for to mulige reaktioner i den vandige fase, der sker i løbet af titreringen. Begge reaktioner er mellem natriumthiosulfat og en specie, der indeholder iod.

7. **Beregn** massen af diiod brugt til at lave den oprindelige opløsning.

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

g

8. **Beregn** ligevægtskonstanten K° for reaktion (6) (reaktionen mellem diiod og iodid).

$$K^{\circ} =$$

Opgave	Spg.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5	Point	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
8 %	Score													

Opgave T5: Azobenzen – β -cyclodextrin komplekser og nanomaskiner

Nanomaskiner er samlinger af molekyler, som kan udnytte energi til at udføre nano-bevægelser, hvilket bl.a. er nyttigt inden for drug delivery. Adskillige nanomaskiner udnytter, at azo-molekyler ($R-N=N-R'$) isomeriserer, når de bestråles med lys.

1. **Tegn** de to stereoisomerer af azobenzen ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$), og **tegn** en linje mellem de to carbonatomer, der er længst fra hinanden. **Sammenlign** de to afstande (d_{trans} og d_{cis}).

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

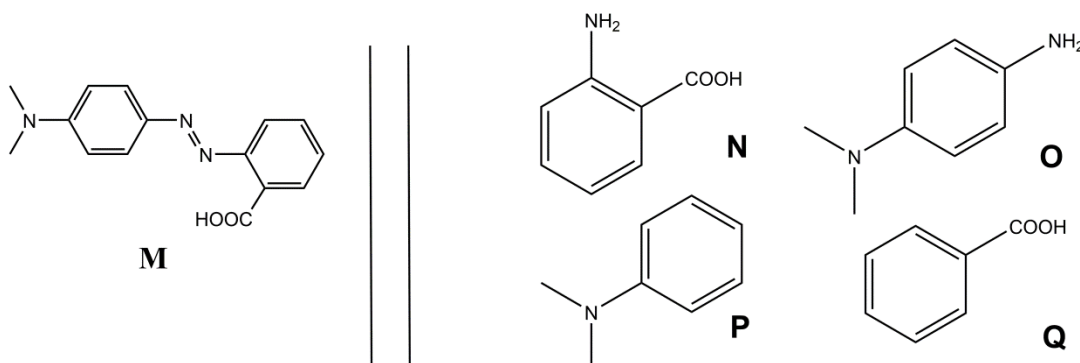


Fig. 1 – Mulige reaktanter til syntesen af **M**.

2. **M** kan syntetiseres i to trin ud fra simple reaktanter (Fig. 1). **Vælg** mellem de mulige reaktanter (**N**, **O**, **P** og **Q**) de to reaktanter, der kan danne **M** med meget høj regioselektivitet. Natriumnitrit ($NaNO_2$) i kold saltsyre bruges som reagens i det første trin af syntesen.

Reaktanter: _____ og _____

Bestemmelse af associationskonstanten K_t

β -cyclodextrin (**C**, Fig. 2) er en cyklisk heptamer af glucose, som kan binde til azo-molekyler. I spørgsmål 3 til 6 bruger vi spektroskopi til at bestemme associationskonstanten K_t , som beskriver dannelsen af det molekulære kompleks CM_{trans} . Reaktionen er vist i Fig. 2.

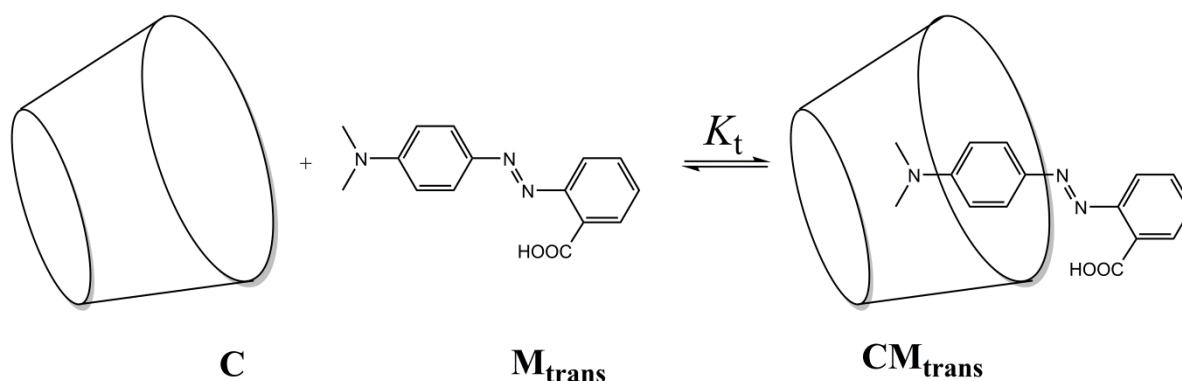


Fig. 2 – Dannelse af CM_{trans} komplekset.

Forskellige opløsninger laves ved at blande **C** og M_{trans} i forskellige forhold, der giver startkoncentrationerne $[\text{C}]_0$ og $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Startkoncentrationen $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ er ens for alle opløsninger, mens $[\text{C}]_0$ varierer. Ved en fast bølgelængde følger vi udviklingen i ΔA , der er givet som forskellen mellem absorbansen af hver opløsning og absorbansen af den rene M_{trans} opløsning. De molære absorptionskoefficienter for CM_{trans} and M_{trans} betegnes som $\epsilon_{\text{CMtrans}}$ og ϵ_{Mtrans} . L er længden af lysvejen. Du kan se bort fra absorbansen af **C** (ϵ_{C}).

3. Vis, at $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$, og udtryk α ved kendte konstanter.

Udledning:

$$\alpha =$$

4. Vis, at når **C** er i stort overskud i forhold til **M_{trans}** (dvs. $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$), kan koncentrationen af **C** antages at være konstant, $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$.

Udledning:

5. **Vis**, at $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [\text{C}]_0}{1 + K_t \cdot [\text{C}]_0}$, når **C** er i stort overskud i forhold til **M_{trans}** (dvs. $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{trans}}]_0$).
Udtryk β ved konstanter og startkoncentrationer.

Udledning:

$$\beta =$$

6. **Bestem** K_t ud fra nedenstående eksperimentelle kurve (Fig. 3).

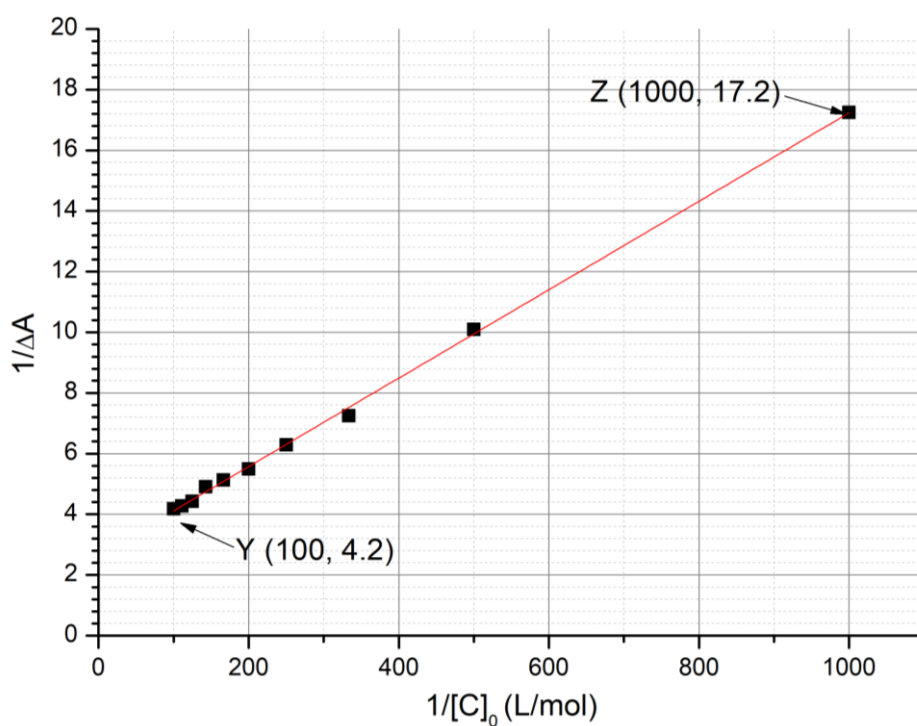


Fig. 3 – Plot af $1/\Delta A$ som funktion af $1/[C]_0$.

Udregninger:

$$K_t =$$

Bestemmelse af associationskonstanten K_c

I spørgsmål 7 til 9 vil vi bestemme associationskonstanten K_c ud fra kinetiske studier. K_c svarer til dannelsen af det molekulære kompleks $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ ud fra $\mathbf{M}_{\text{cis}}$. En prøve der kun indeholder $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ bestråles med lys, hvilket danner en kendt mængde $\mathbf{M}_{\text{cis}}$, $[\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. Derefter isomeriserer $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (enten frit eller bundet i $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$) tilbage til $\mathbf{M}_{\text{trans}}$. Hvis $\mathbf{C}$ ikke er tilstede, følger isomerisationsreaktionen første ordens kinetik med hastighedskonstanten k_1 . Alle ligevægte er hurtigere end isomerisationsreaktionerne. Den kinetiske proces er skitseret i Fig. 4.

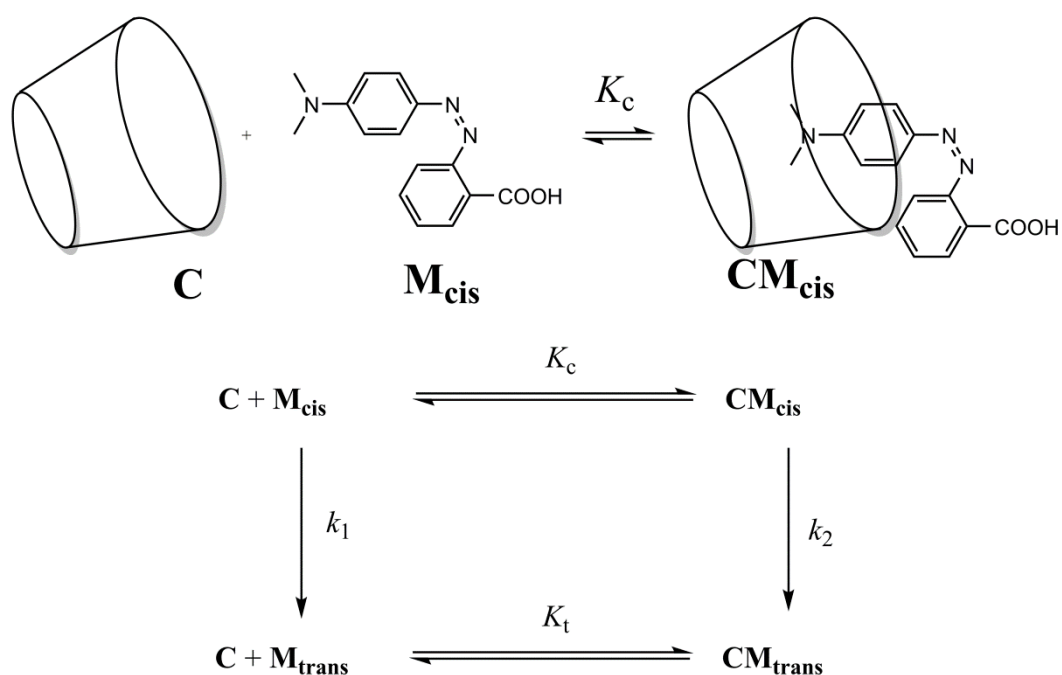


Fig. 4 – Skitse af kinetisk proces for isomerisation af $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ under tilstedeværelse af $\mathbf{C}$.

Forsvindingshastigheden r for den totale mængde af $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (frit og bundet i kompleks) er defineret som

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

Eksperimentelt har man fundet ud af, at r følger første ordens kinetik med den observerede hastighedskonstant k_{obs} :

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

7. **Vis**, at $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\text{C}]}{1 + K_c[\text{C}]}$, og **udtryk** γ og δ ved kendte konstanter.

Udledning:

$$\gamma =$$

$$\delta =$$

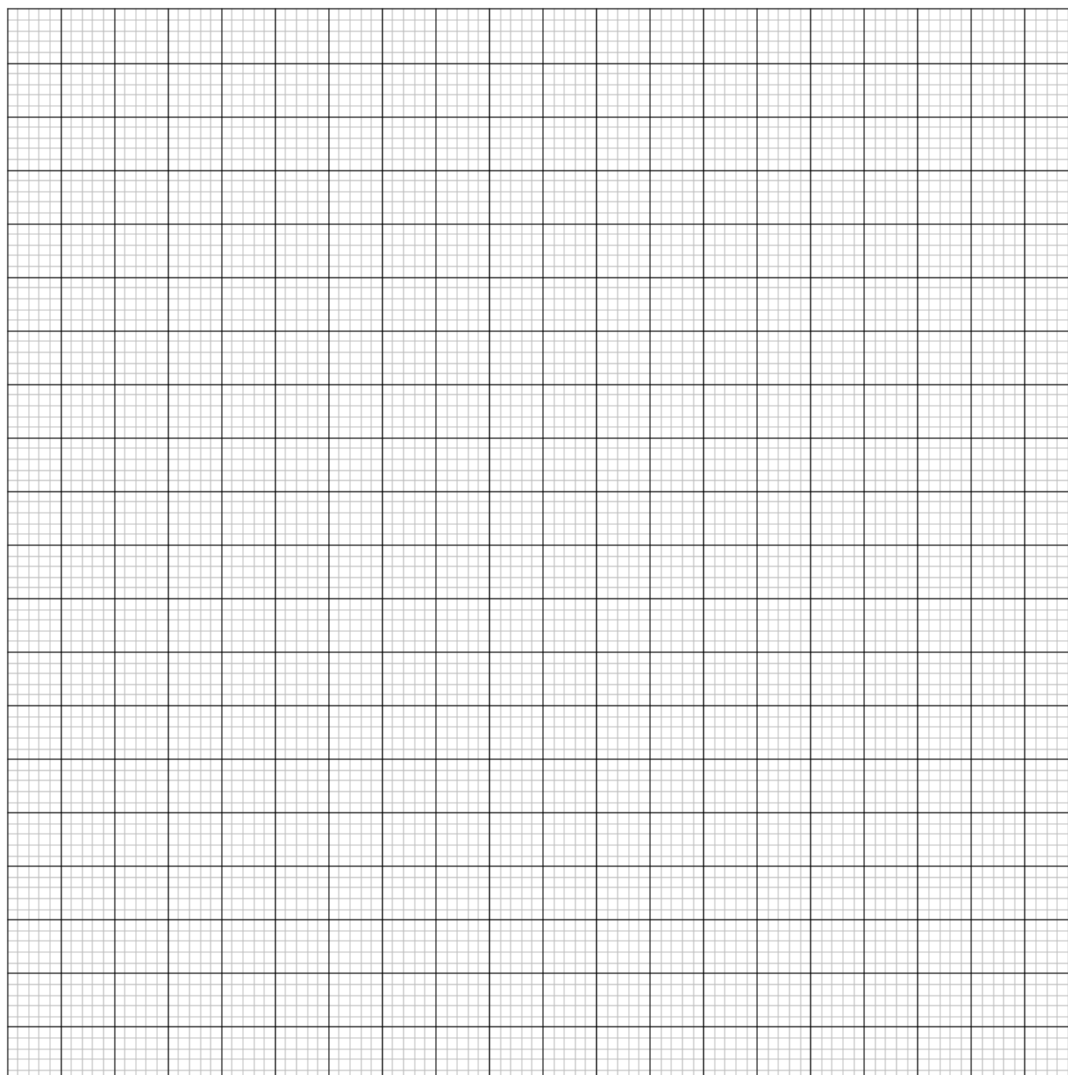
8. **.Angiv** den/de betingelse(r), der vil svare til halveringstiden $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$, under antagelse af $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. **Begrund** dit svar matematisk.

- ☐ Meget langsom isomerisation af $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ bundet til cyclodextrin
- ☐ Meget langsom isomerisation af frit $\mathbf{M}_{\text{cis}}$
- ☐ $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ meget stabil
- ☐ $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$ meget stabil

Udledning:

9. **Bestem** K_c ved lineær regression ved brug af dataene givet nedenfor. Antag, at den/de valgte betingelse(r) i spørgsmål 8 er opfyldt. Du må bruge en lommeregner eller tegne en graf.

$[\mathbf{C}]_0$ (M)	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (M)	$t_{1/2}$ (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 for ret linje:

$$K_c =$$

Dannelse af nanomaskiner

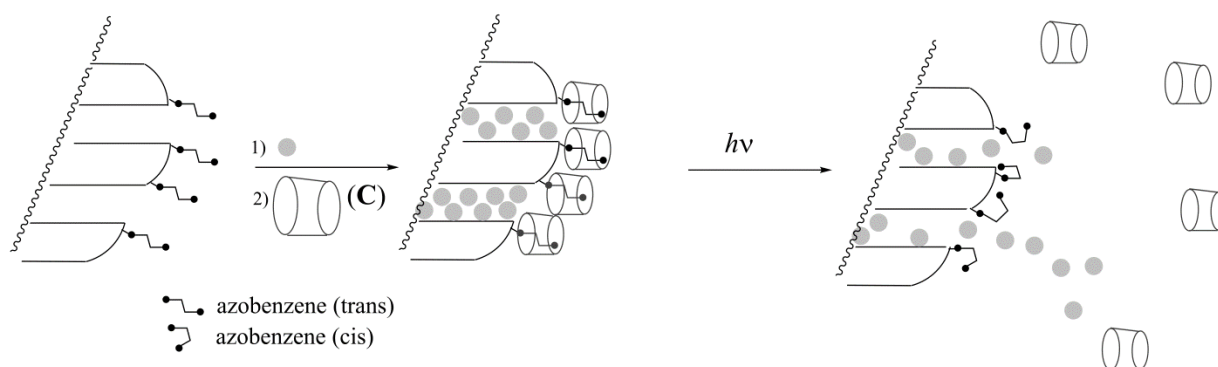


Fig. 5 –Kløvning af et azobenzen-cyclodextrin kompleks ved lysinduceret isomerisation. Dette frigiver et farvestof (grå bolde).

Et andet azobenzen-stof (hvor $K_c \ll K_t$) er på sin *trans*-form kovalent bundet på overfladen af silica (Fig. 5). Porerne i silicaen er fyldt med et farvestof (rhodamin B, repræsenteret ved grå bolde i Fig. 5). Når C tilsættes, dannes et kompleks, der holder farvestoffet inde i porerne, indtil det bestråles med en passende bølglængde.

10. **Vælg** den mest passende betingelse (kun ét kryds), så porerne ved start er blokerede, når C er tilstede, og så farvestoffet frigives ved bestråling af lys.

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

Dette azobenzen-silica-pulver med farvestof i porerne placeres i et hjørne af en kuvette (Fig. 6), så pulveret ikke kan bevæge sig rundt i opløsningen. Pulveret bestråles med lys med bølglængden λ_1 for at frigive farvestoffet fra porerne (Fig. 5). For at følge frigivelsen af farvestoffet måler vi absorbansen af opløsningen ved bølglængden λ_2 midt i kuvetten.

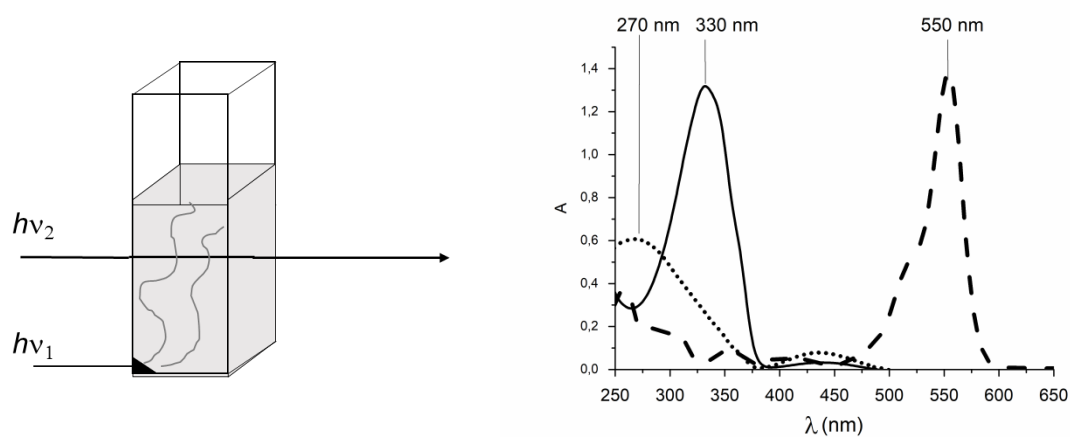


Fig. 6 – Venstre: Eksperimentelt setup brugt til at følge frigivelsen af farvestoffet. Højre: Absorptionspektre af trans-azobenzen (fuld optrukket linje), cis-azobenzen (prikker) og rhodamin B (stiplet linje).

11. **Bestem** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Bestem** λ_2 .

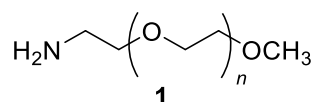
$\lambda_2 =$ nm

Opgave	Spg.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6	Point	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8%	Score										

Opgave T6: Karakterisering af en blok-copolymer

Blok-copolymerer dannet ved at binde forskellige polymerer (blokke) sammen, har unikke egenskaber, fx evnen til selvorganisering. I denne opgave skal vi kigge på syntesen og karakteriseringen af sådan et makromolekyle.

Den første blok



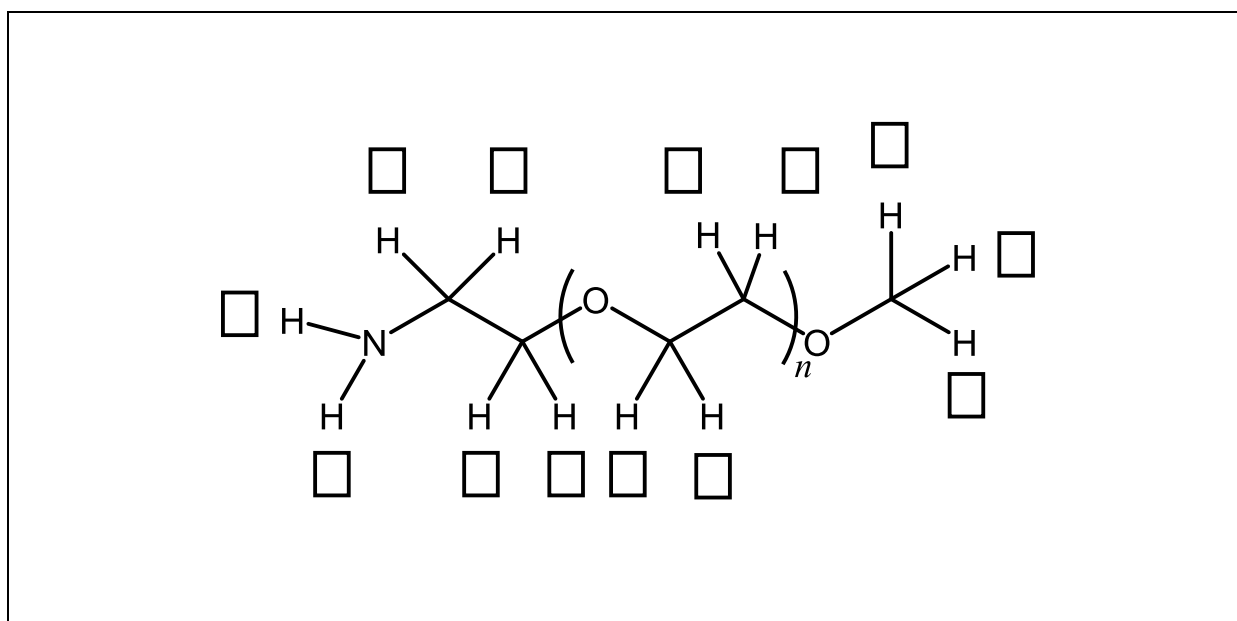
I den første del kigger vi på den vandopløselige homopolymer **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethylenglycol).

^1H NMR spektret for **1** (i $\text{DMSO}-d_6$ ved 60°C og 500 MHz) har følgende signaler:

Indeks	δ (ppm)	Areal under signal
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Tabel 1, *under tilstedeværelse af D_2O forsvinder signalet ved 2.7 ppm

1. **Match** de fire ^1H NMR signaler (a, b, c, d) fra Tabel 1 med alle de korresponderende protoner.



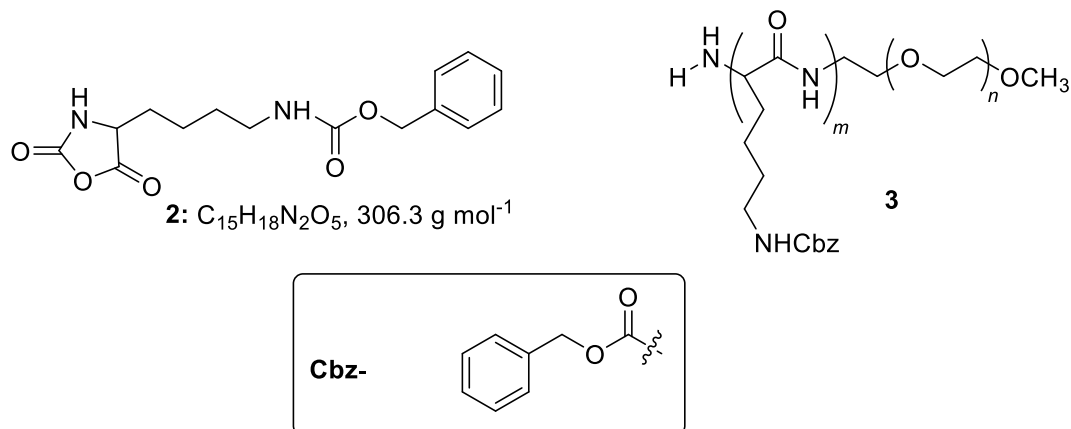
2. **Udtryk** graden af polymerisation n som funktion af arealet $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ under NMR signalet fra den gentagende enhed og arealet A_{OCH_3} under NMR signalet for methylgruppen i enden. **Beregn** n

$$n =$$

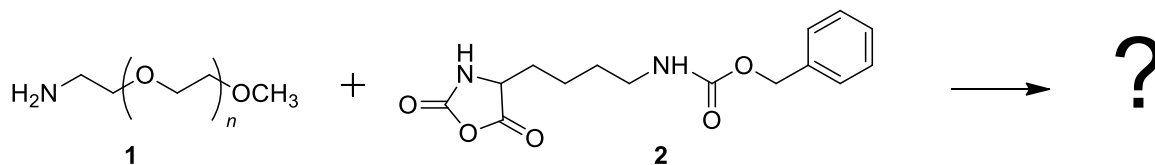
*Hvis du ikke kunne beregne n ,
kan du bruge $n = 100$ i resten af opgaven.*

Studie af en diblok-copolymer

Syntesen af den anden blok i vores copolymer sker ved at reagere **1** med **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine- N -carboxyanhydrid). Dette giver blok-copolymer **3**.

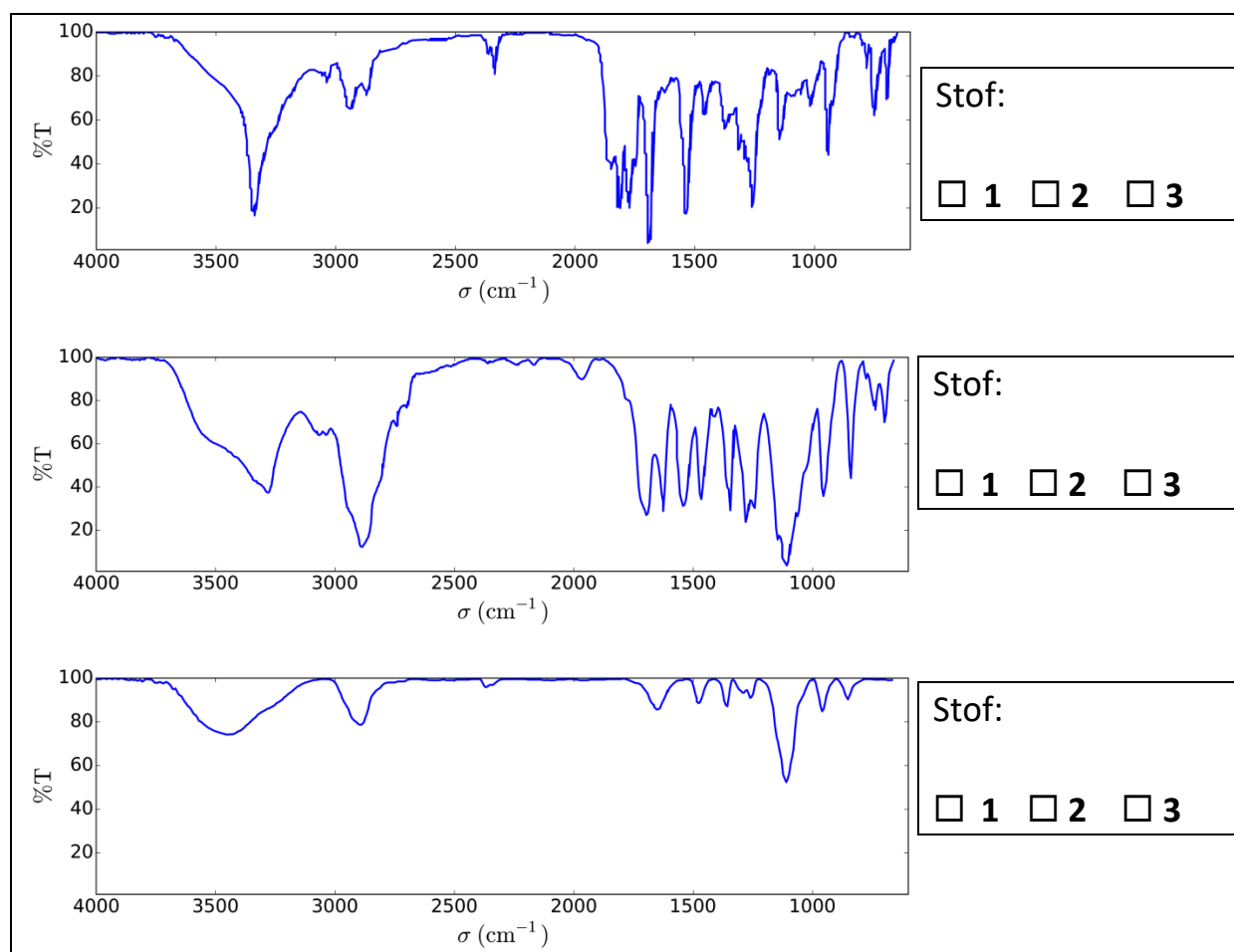


3. **Tegn** reaktionsintermediatet, som dannes i første trin af reaktionen mellem **1** og **2**. Andet trin af mekanismen fører til dannelse af et gasmolekyle, **G**. **Tegn** strukturen af **G**.

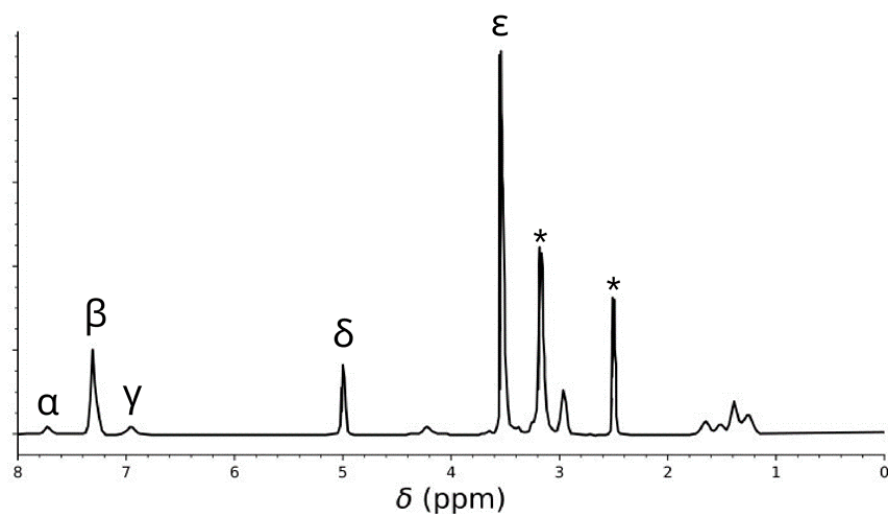


G:

4. Infrarøde (IR) målinger udføres for at karakterisere de forskellige stoffer. **Match** de tre IR spektre med stof **1**, **2** og **3**.



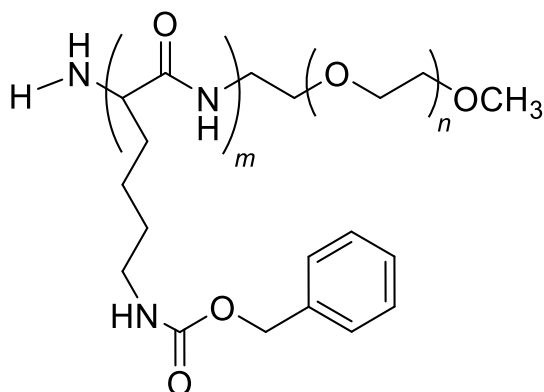
5. ^1H NMR spektret for copolymer **3** (i $\text{DMSO-}d_6$ ved 60°C og 500 MHz) er vist i Fig. 1. Brug nogen eller alle NMR signalerne (arealerne er givet i Tabel 2) til at **beregne** polymerens 'number average' molære masse. Du skal bruge dit n fra spørgsmål 2. **Tegn** en cirkel rundt om den/de gruppe(r), du har brugt, og **angiv** deres tilsvarende symbol (α , β ...).



Tabel 2

Signal	Areal
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

Fig. 1 – signaler markeret med * svarer til solventet og vand



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

Angiv dit svar med to decimaler.

Reaktionen mellem **1** og **2** gav copolymererne **3a** efter 20 timer, **3b** efter 25 timer og **3c** efter 30 timer ved 40 °C. Resultaterne af size-exclusion chromatography (SEC) er vist i Fig. 2.

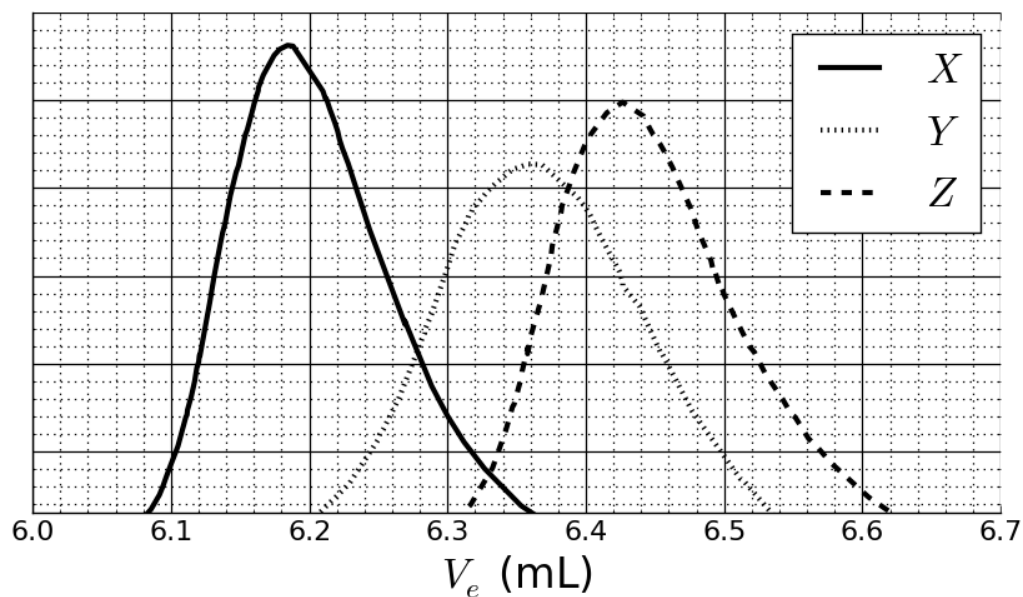


Fig. 2 – SEC chromatogrammer af **3a**, **3b** og **3c** som funktion af elueringsvolumenet, V_e .

6. **Match** signalerne i Fig. 2 med copolymererne **3a**, **3b** og **3c**.

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

For at kalibrere chromatogrammet har man kigget på en blanding af standardpolymerer med kendte masser (3, 30, 130, 700 og 7000 kg mol⁻¹) (Fig. 3).

Log-værdien af den molære masse er en lineær funktion af elueringsvolumenet.

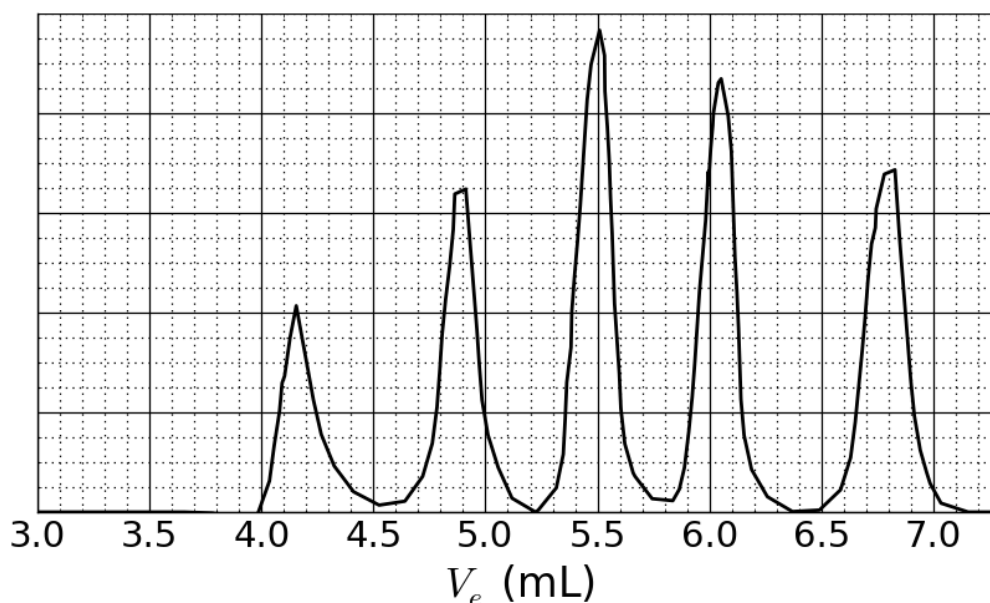
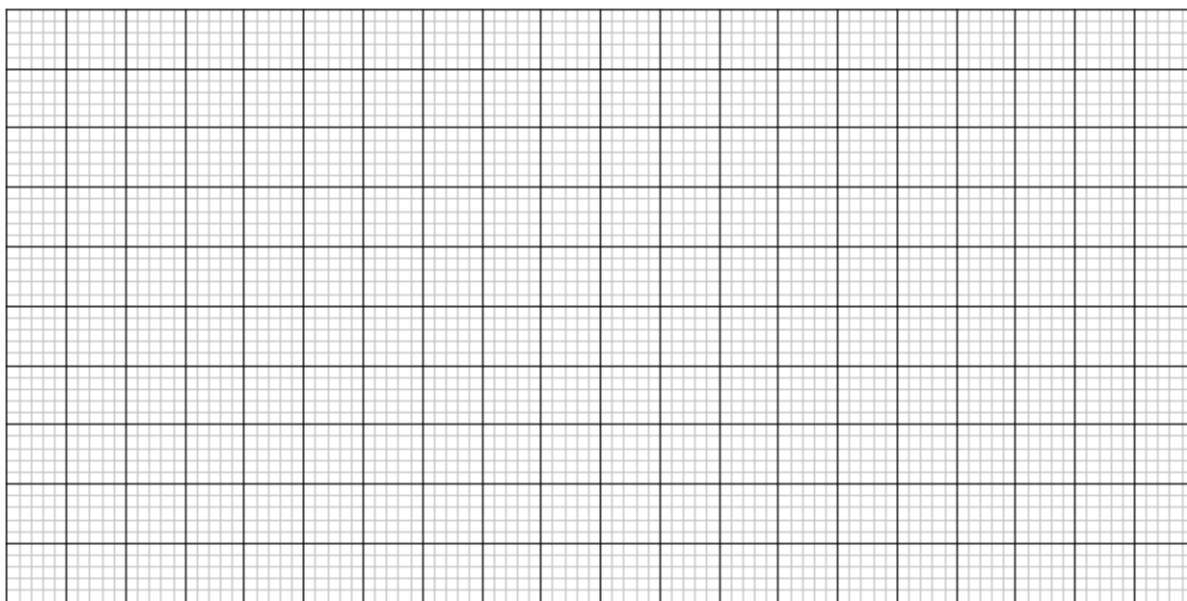


Fig. 3 – SEC chromatogram af blandingen af standarder.

7. Baseret på SEC-kurverne i Fig. 2 og 3, **bestem** V_e for den polymer, der svarer til kurve X, og brug det til at beregne graden af polymerisation m for den anden blok. **Vis** dine beregninger; du må bruge en lommeregner eller plotte en graf.

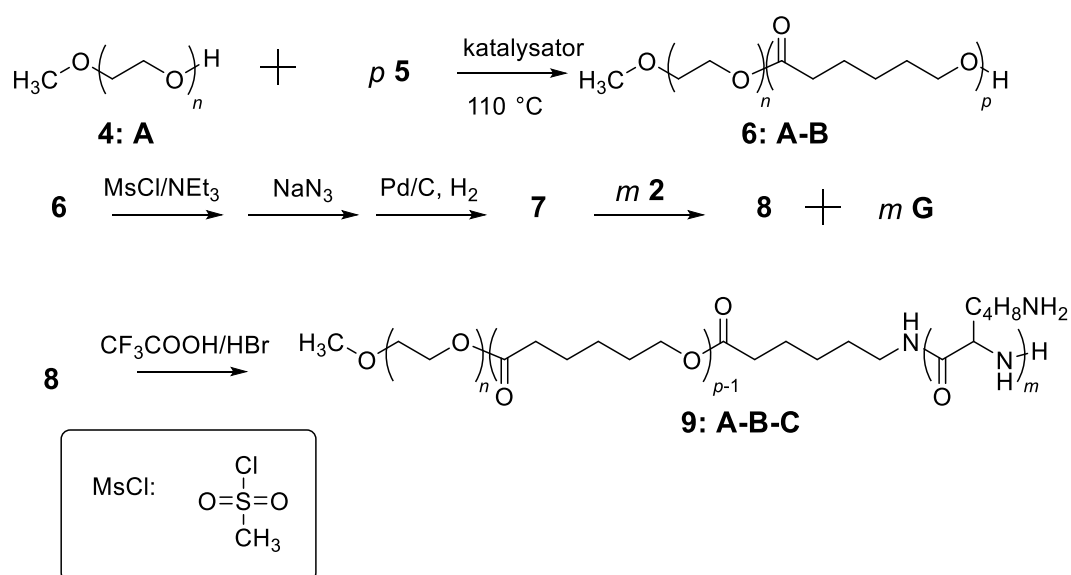
$V_e =$ mL



$$m =$$

Triblok-copolymer-syntese

Til biologiske formål, der involverer dannelsen af miceller, kan en triblok-copolymer **9** syntetiseres ved at introducere en mellemblok, **B**, dannet ud fra monomer **5**.



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

5 (det eneste produkt i første trin er **6:A-B**):

7 (der dannes en gas i det sidste trin, der fører til **7**):

8:

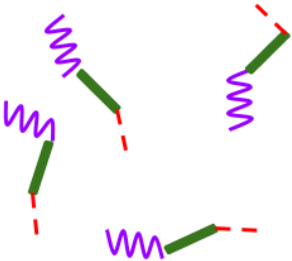
9. Amfifile blok-copolymerer, fx **9: A-B-C**, kan benyttes til medicinske formål, da de 'selv-samler' og danner miceller i vand (pH = 7), hvilket kan bruges til at transportere medicin rundt i kroppen. Sæt et kryds ved hver polymer, og angiv om den er hydrofob eller hydrofil. Tegn en skitse af en micelle lavet af 4 polymerkæder.

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

A 

B 

C 


⇌

Opgave	Spg.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6 %	Score												

Opgave T7: Ka' du huske åbningsceremonien?

Nobelprisen i kemi blev i 2016 tildelt J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart og B. L. Feringa "for design og syntese af molekulære maskiner". Et eksempel er [2]catenan, der består af to ringe, der sidder sammen. I dette system indeholder den ene makro-ring en enkelt phenanthrolin (bidentat) ligand, mens den anden ring indeholder to ligander: en phenanthrolin og en terpyridin (tridentat) ligand. En kobber-ion er koordineret af en ligand fra hver makro-ring. Afhængigt af oxidationstrinnet af kobber (+I eller +II) kan to konfigurationer opnås (Fig. 1).

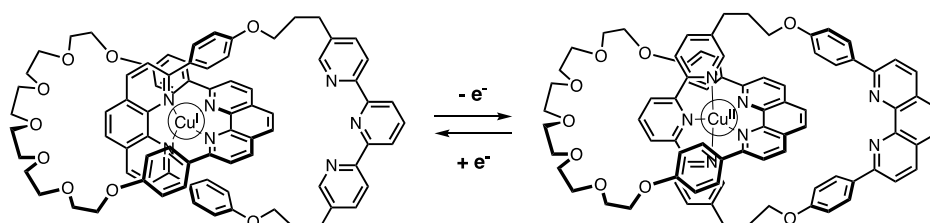
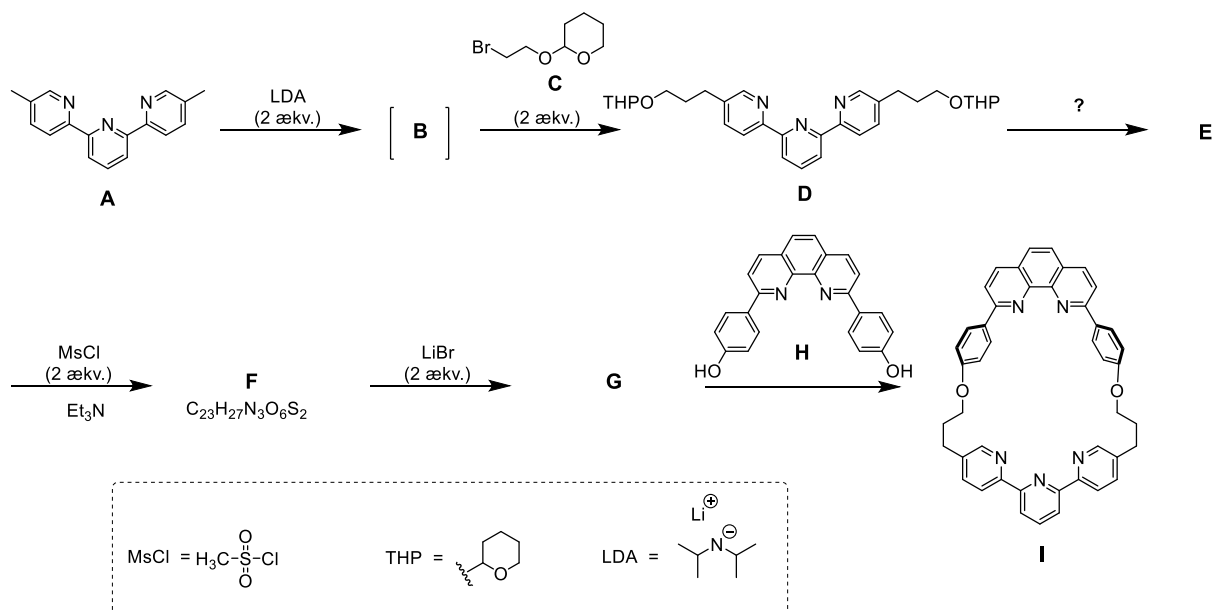


Fig. 1 – Multi-stabilitet af en ring i en [2]catenan.

Syntesen af makro-ringene er vist nedenfor:



1. **Tegn** strukturen af **B**.

B

2. **Tegn** strukrurerne af **E**, **F** og **G**.

E

F

G

3. **Vælg** hvilke af de følgende betingelser der kan benyttes til at fremstille **E** fra **D**:

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

4. MsCl bruges til at fremstille:

- ☐ en leaving gruppe
- ☐ en beskyttelsesgruppe
- ☐ en deaktiverende gruppe
- ☐ en dirigerende gruppe

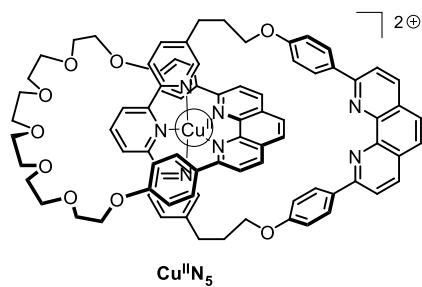
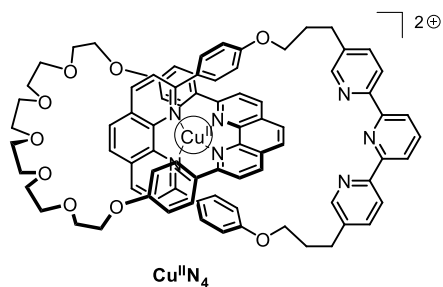
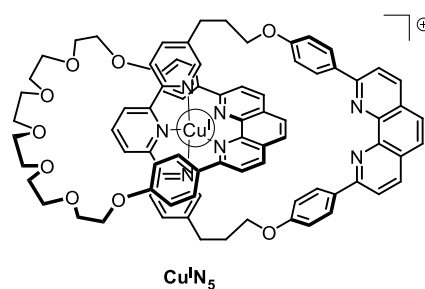
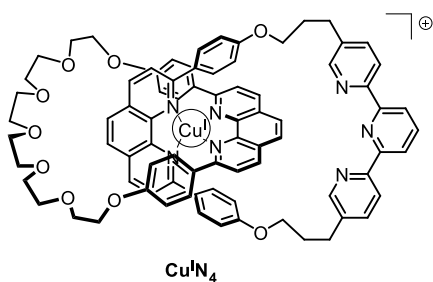
5. **G** fremstilles ved reaktion mellem **F** og LiBr i acetone. Denne reaktion er:

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

6. **Tegn** et transition state for reaktionen $\text{F} \rightarrow \text{G}$, hvor du viser 3D geometrien. Vis kun et reaktionscenter. Hovedkæden af carbonatomer kan repræsenteres med et R.

Transition state:

Syntesen af [2]catenan **L** benytter template effekten af et kobber-kompleks:



7. **Opskriv** den fulde elektronkonfiguration af Cu(0) i sin grundtilstand. Giv oxidationstrinnet af Cu i kompleks **J** og skriv elektronkonfigurationen af Cu i den frie ion der svarer til **J**.

Elektronkonfiguration af Cu(0):

Oxidationstrin af Cu i **J**:

Elektronkonfiguration af Cu i **J**:

8. **Vælg** geometrien af kobber-ionen i **L**. Under antagelse af at geometrien svarer til det ideelle tilfælde, **tegn** energiniveauerne af d-orbitalerne i krystalfeltet. **Udfyld** orbitaldiagrammet. **Giv** den maksimale værdi af spinnet (S) for dette kompleks.

Geometrien af Cu i **L** er:

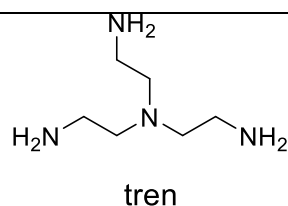
- ☐ Oktaedrisk
☐ Tetraedrisk
☐ Plankvadratisk
☐ Trigonal bipyramide

Opsplitning og udfyldning af d-orbitaler:

$S =$

9. **Vælg** hvilke af følgende forbindelser der kan bruges til at fjerne kobber-ionen i **L** og danne den frie [2]catenan:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



Kobber-ionen i [2]catenan **L** kan have to forskellige oxidationstrin (+I) eller (+II), og hver situation har forskellige koordinationsfærd (henholdsvis tetra- eller penta-koordineret).

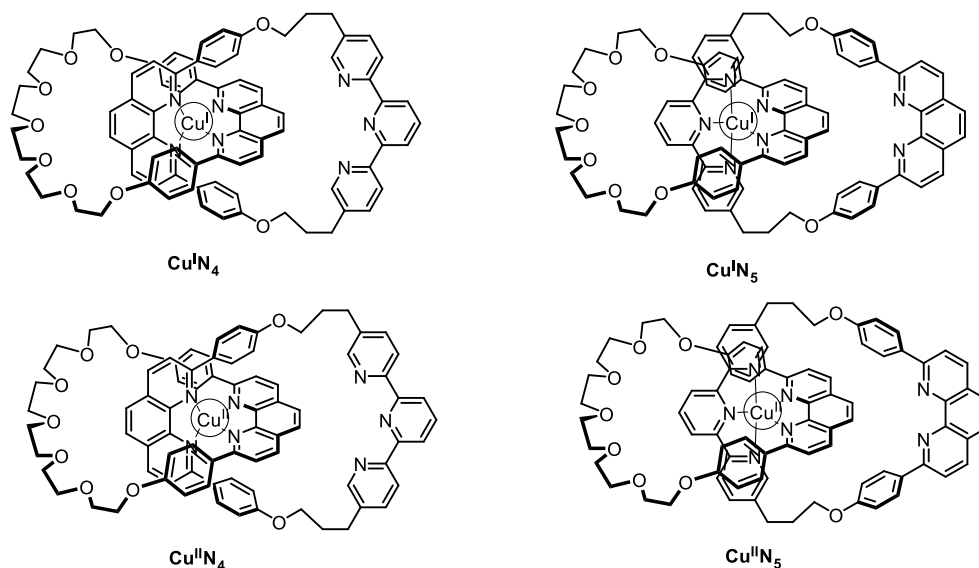


Fig. 2 – [2]catenan **L**'s tilstande

Stabiliteten af Cu(I) komplekser kan vurderes ved at sammenligne deres elektroniske omgivelser med ædelgasser.

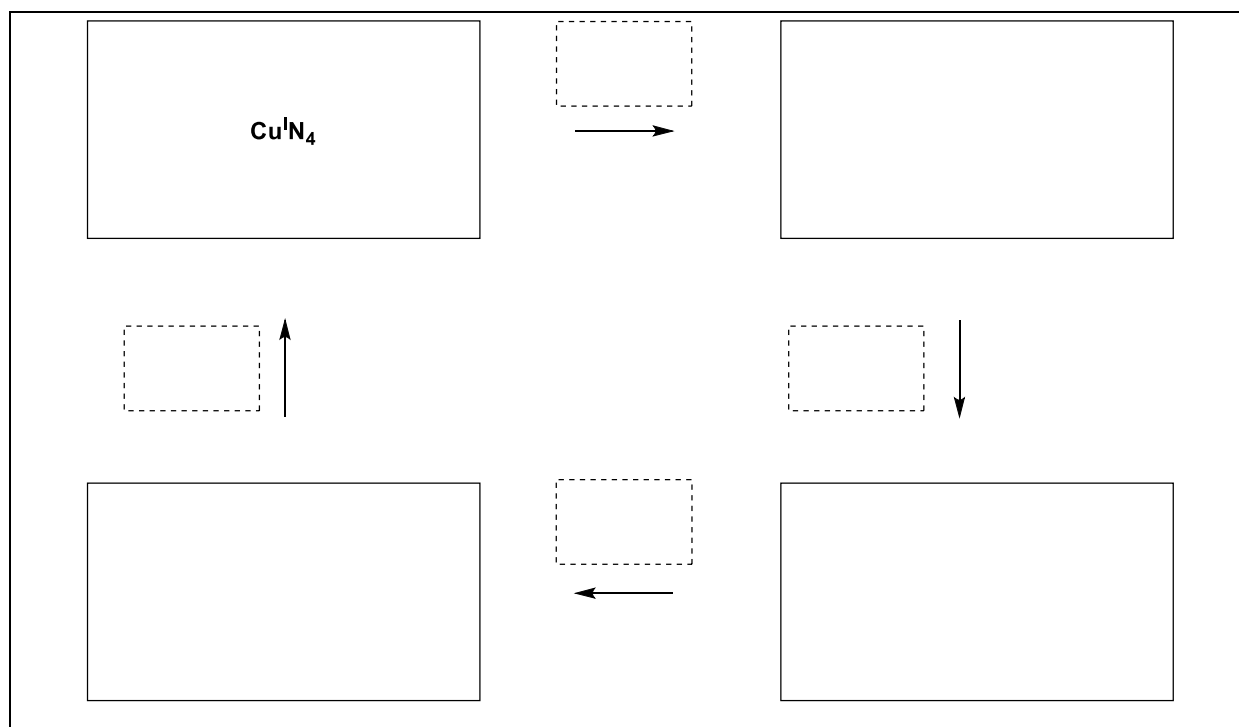
10. **Udfyld** de tomme felter med et tal eller et kryds:

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ komplekset har ... elektroner i metallens koordinationsfære.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ komplekset har ... elektroner i metallens koordinationsfære.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ komplekset er ☐ mere / ☐ mindre stabilt end $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ komplekset.

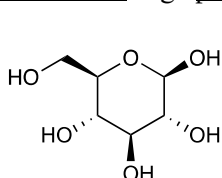
11. **Udfyld** de fuldt optrukne bokse med navnene på komplekserne i Fig. 2 og **færdiggør** sekvensen med elektrokemisk kontrol over systemets tilstand ved at benytte følgende notation i de stiplede bokse:  (rotation); $+e^-$; $-e^-$.



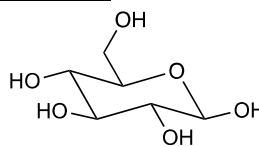
Opgave T8 6 %	Spg.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Score																

Opgave T8: Identifikation og syntese af inositoler

I denne opgave definerer vi “3D struktur” og “perspektivformel” som vist nedenfor for β -glucose:



3D struktur



Perspektivformel

Inositoler er cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexoler. Nogle af disse 6-ringe er involveret i biologiske processer, især *myo*-inositol.

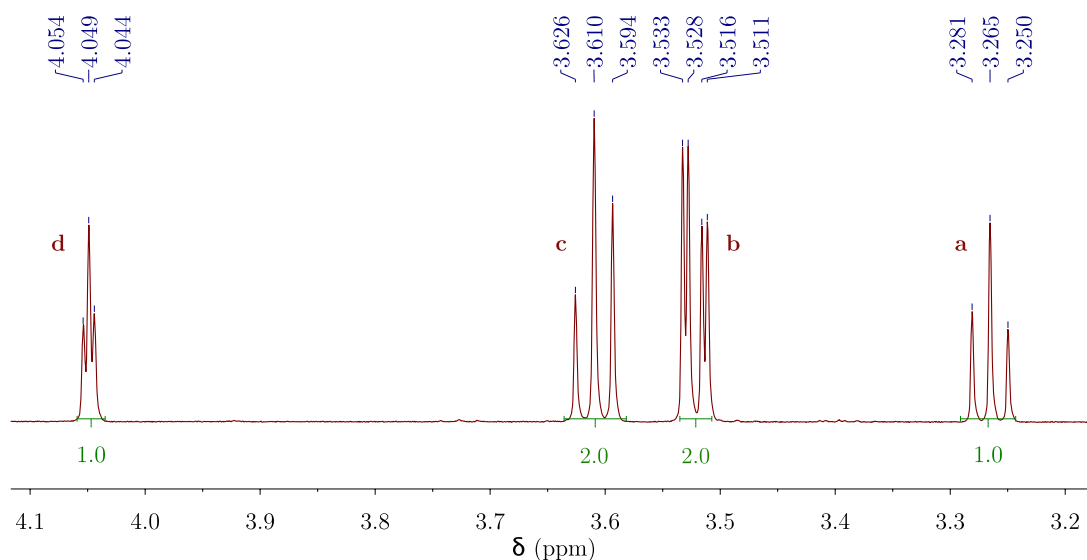
Strukturen af *myo*-inositol

1. **Tegn** den generelle strukturformel af en inositol uden at angive stereokemiske detaljer.

Denne familie af molekyler består af 9 forskellige stereoisomerer, inklusiv enantiomerer.

2. **Tegn** alle 3D strukturer af de stereoisomerer der er optisk aktive.

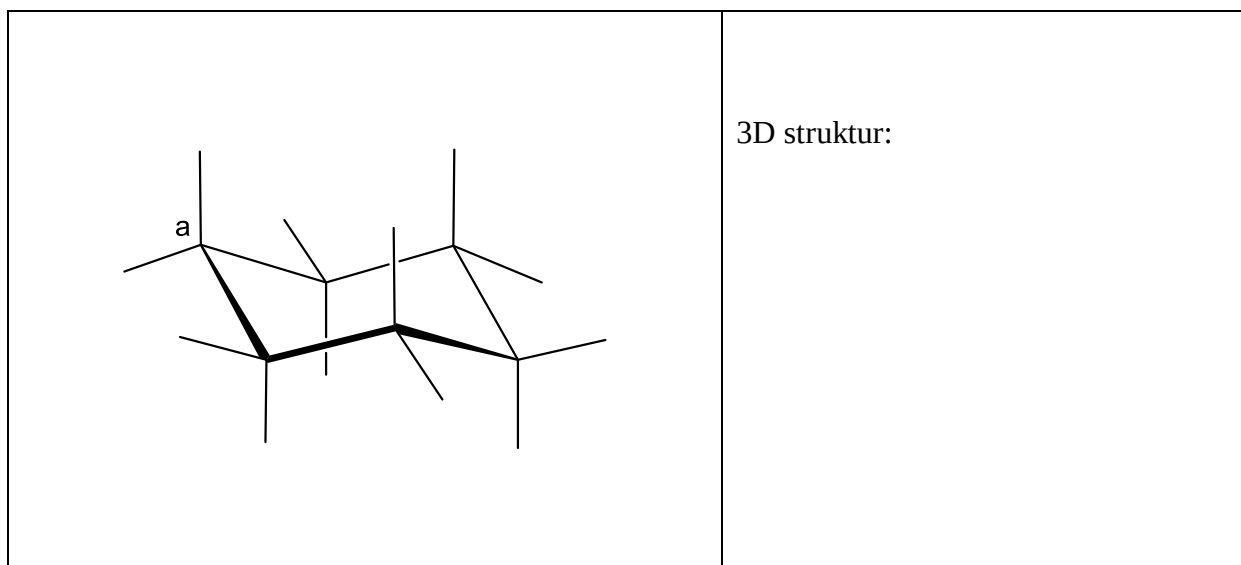
Nu undersøger vi strukturen af den specifikke inositol der kaldes *myo*-inositol. Kun en af dens mulige stolekonformationer er tilstede og dennes struktur kan udledes ud fra et ^1H NMR spektrum. Spektret nedenfor blev målt ved 600 MHz i D_2O . Der var ingen yderligere signaler end de viste i spektret. Integralet er givet under hvert signal.



3. **Giv** molekylformlen for *myo*-inositol under disse betingelser, der er konsistent med antallet af protoner der ses i ^1H NMR spektret.

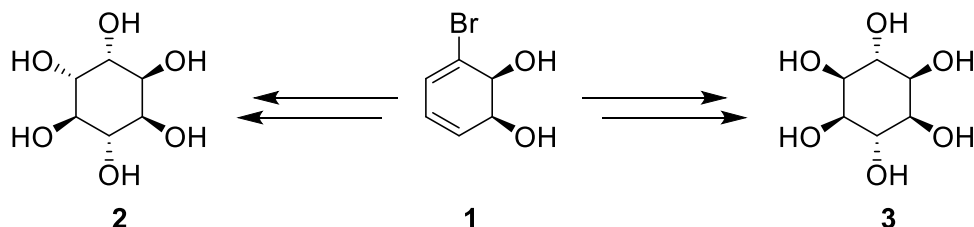
4. **Giv** antallet af symmetriplan(er) i molekylet baseret på antallet og integralerne af protonsignaler.

5. **Færdiggør** den følgende perspektivformel af den mest stabile konformation af *myo*-inositol. **Tilordn** hvert hydrogen med det tilsvarende bogstav (**a**, **b**, **c** eller **d**) i overensstemmelse med NMR-spektret ovenfor. Proton **a** skal sidde på carbon **a** nedenfor. **Tegn** 3D strukturen.



Syntese af inositoler

Nogle inositol-fosfater syntetiseres på stor skala til medicins anvendelse. Vi vil studere syntesen af inositol **2** fra bromodiolen **1**.



6. **Vælg** det/de korrekte strukturelle forhold mellem **2** og **3**.

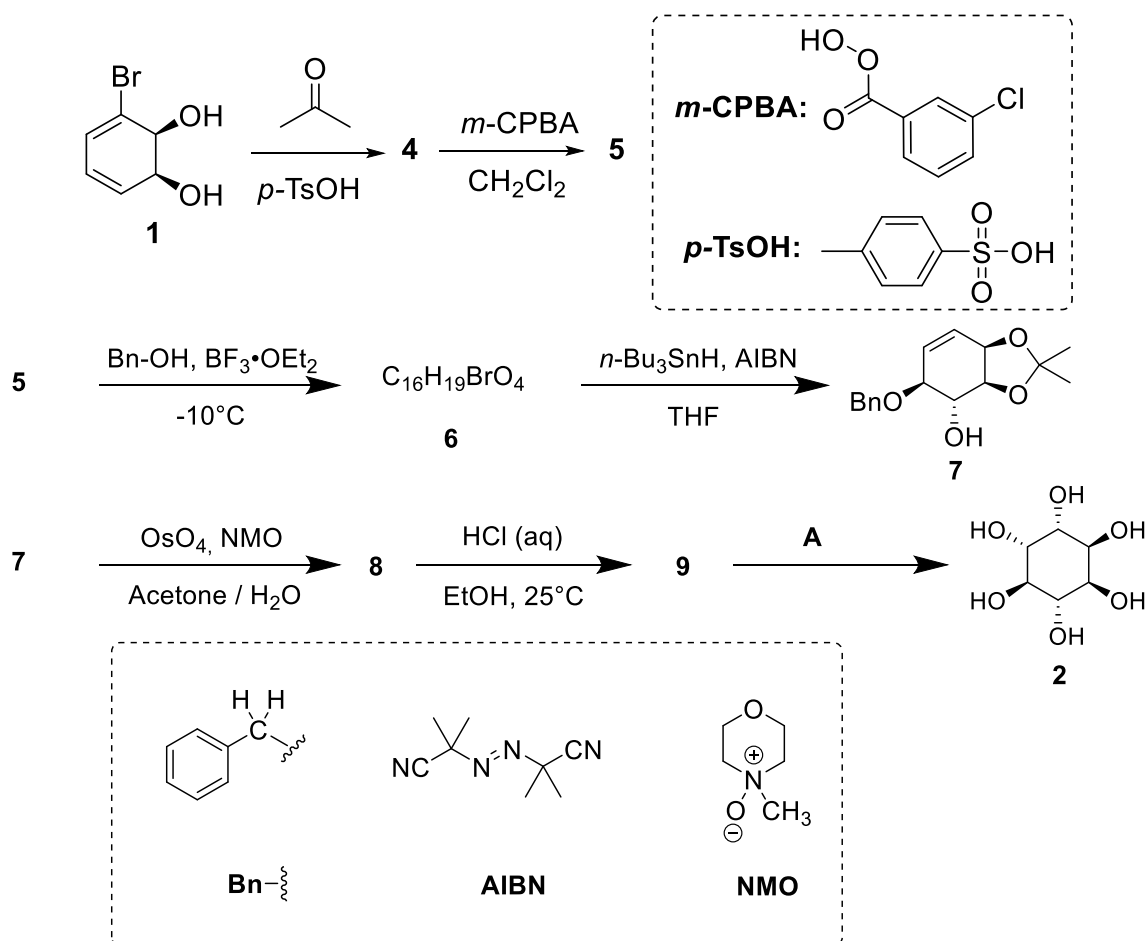
- ☐ enantiomerer

☐ epimerer

☐ diastereomerer

☐ atropoisomerer

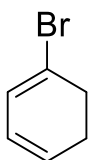
Inositol **2** kan fremstilles fra forbindelse **1** i 7 trin.



7. **Tegn** 3D strukturen af **4**.

4

8. Reaktionen der danner **5** sker på den dobbeltbinding med den højeste elektrontæthed. Betragt nu 1-bromo-1,3-cyclohexadien, som er en substruktur af **4**. **Sæt** en ring om dobbeltbindingen med den højeste elektrontæthed. **Vis** alle de elektroniske effekter, der skyldes brom, på separate figurer.



9. **Tegn** 3D strukturen af diastereomer **5** der er hovedproduktet.

5

10. **Giv** det totale antal af stereoisomerer af **5** der er mulige produkter i denne syntese, når man starter med en ren enantiomer af forbindelse **1**.

11. For trin **5** $\rightarrow$ **6**, kan der dannes et andet produkt med samme molekylformel, kaldet **6'**. **Tegn** 3D strukturerne af **6** og **6'**.

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

12. **Tegn** 3D strukturerne af diastereomererne **8** og **9**, der er hovedprodukterne.

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

13. **Vælg** betingelserne **A** der kan bruges til at fremstille **2**.

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

14. Hvis brom ikke er tilstede i forbindelse **1**, ville der blive dannet yderligere en stereoisomer ud over **2**. Stereoselektiviteten af reaktionerne der sker i syntesen forbliver uændret, og der anvendes det samme antal ækvivalenter som i syntesen af **2**. Tegn 3D strukturen af denne stereoisomer og giv den strukturelle forhold til **2**.

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

15. I syntesen af **2** fra **1**, vælg de trin hvor der fjernes beskyttelses- eller dirigerende grupper.

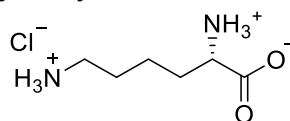
- ☐ **1** → **4**
- ☐ **4** → **5**
- ☐ **5** → **6**
- ☐ **6** → **7**
- ☐ **7** → **8**
- ☐ **8** → **9**
- ☐ **9** → **2**

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

Opgave T9: Syntese af levobupivacain

Del I.

Bupivacain er et lokalbedøvende middel, der er på WHO's liste over essentiel medicin. Det bruges som en racemisk blanding, men det er blevet demonstreret, at den ene enantiomer, levobupivacain, er mindre skadeligt for hjerte og blodkredsløbet og dermed mere sikkert at bruge end racematet. Levobupivacain kan syntetiseres fra den naturlige aminosyre L-lysin.



L-Lysin hydrochlorid

1. **Tilordn** den absolutte konfiguration af det optiske center i L-lysin hydrochlorid, og **begrund** dit svar ved at angive substituenternes prioritering.

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

2. Hvad betyder præfixet L i L-lysin? **Vælg** alle korrekte udsagn:

- ☐ Alle naturlige L-aminosyrer er venstredrejende.

☐ Naturlige L-aminosyrer kan være venstre- eller højredrejende.

☐ Alle naturlige L-aminosyrer er (S).

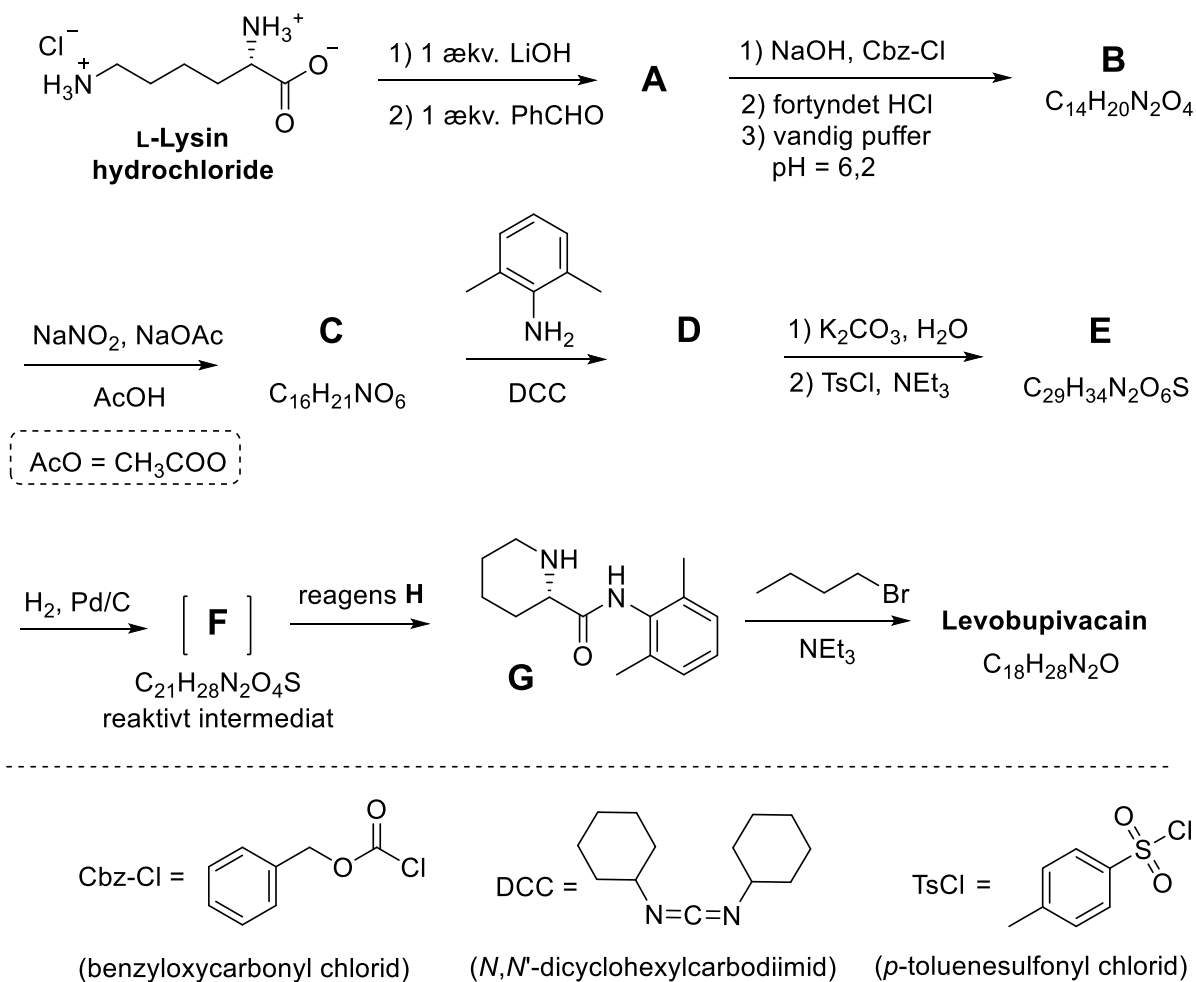
☐ Alle naturlige L-aminosyrer er (R).

Ofte ønsker vi kun, at den ene aminogruppe i L-lysin skal reagere. Et Cu^{2+} salt med vandigt hydroxid i overskud kan selektivt maskere reaktiviteten af en af aminogruupperne. Efter komplekset er dannet, er det kun den ikke-kompleksdannende NH_2 -gruppe der er fri til at reagere.

3. **Tegn** strukturen af komplekset, hvor L-lysin fungerer som bidentat ligand og to L-lysin molekyler koordinerer til én Cu^{2+} -ion i tilstedeværelsen af vandigt hydroxid.

Kompleks

Lykkeligvis viser det sig, at den samme aminogruppe reagerer selv uden tilsættelse af et Cu^{2+} -salt i syntesen af levobupivacain vist nedenfor.



Herfra kan du bruge de forkortelser der er anvendt i figuren ovenfor.

4. **Tegn** strukturen af forbindelse **A** inklusiv passende stereokemi.

A

5. Omdannelsen af L-lysin til **A** er:

- ☐ en enantioselektiv reaktion.
☐ en enantiospecifik reaktion.
☐ en regioselektiv reaktion.

6. **Tegn** strukturerne af forbindelserne **B–F** inklusiv passende stereokemi.

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. Hvilken rolle spiller DCC i omdannelsen **C** $\rightarrow$ **D**?

- ☐ Beskyttelsesgruppe til aminogruppen.
- ☐ Beskyttelsesgruppe til hydroxygruppen.
- ☐ Aktiverende reagens til dannelse af amid-binding.

8. TsCl bruges til at muliggøre:

- ☐ Nukleofil substitution af en aminogruppe.
- ☐ Elektrophil substitution af en aminogruppe.
- ☐ Nukleofil substitution af en hydroxygruppe.
- ☐ Elektrophil substitution af en hydroxygruppe.

9. **Marken** alle mulige reagenser, der kan bruges som reagens **H**:

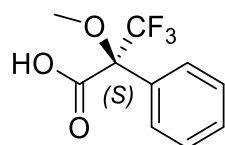
- | | |
|---|---|
| ☐ fortyndet HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K_2CO_3 | ☐ H_2SO_4 |
| ☐ fortyndet $KMnO_4$ | ☐ fortyndet NaOH |
| ☐ $SOCl_2$ | ☐ PCl_5 |

10. **Tegn** strukturen af levobupivacain inklusiv passende stereokemi.

Levobupivacain $C_{18}H_{28}N_2O$

Del II.

Syntesen af levobupivacain kræver, at man bruger enantiomerisk rent L-lysin. En almindelig metode til at bekræfte den enantiomeriske renhed af aminosyrer er omdannelsen til amider vha. Mosher's syre (se strukturen af (S) isomeren nedenfor).



(S)-Mosher's syre

11. **Tegn** strukturen af amidet, der dannes, når α -aminogruppen af L-lysin reagerer med (S)-Mosher's syre. Vis stereokemien af hvert chiralt center tydeligt.

12. **Hvor mange produkter** dannes der fra racemisk lysin og (S)-Mosher's syre (antag at det kun er α -aminogruppen af lysin, der reagerer)?

- ☐ To diastereoisomerer.
- ☐ Fire diastereoisomerer.
- ☐ En racemisk blanding af to enantiomerer.
- ☐ Fire forbindelser: to enantiomerer og to diastereoisomerer.

13. **Vælg** den/de metode(r), der kan bruges til kvantitativt at bestemme den enantiomeriske renhed af lysin efter reaktion med (S)-Mosher's syre:

- ☐ NMR spektroskopi.
- ☐ Væskekromatografi (Liquid chromatography).
- ☐ Massespektrometri.
- ☐ UV-VIS spektroskopi.