

DNK



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Instruktioner

- Skriv dit navn og “code” på hver side.
- Dette sæt, der består af 8 opgaver og et periodisk system, er på 48 sider.
- Du har fem timer til at løse opgaverne. Du må først begynde når **START** kommandoen lyder.
- Anvend kun den udleverede kuglepen og lommeregner.
- Alle resultater skal skrives i de dertil givne bokse. Ting skrevet udenfor boksene vil ikke blive bedømt. Hvis du får brug for kladdepapir så brug bagsiderne.
- Skriv de relevante udregninger og evt. mellemregninger hvor det er nødvendigt – stadig kun i boksene. Der gives kun max point, hvis du viser dine udregninger –ikke nødvendigvis alle mellemregninger.
- Når du er færdig med opgaverne skal du komme besvarelsen i den dertil beregnede konvolut. Du skal ikke lukke konvolutten.
- Du **skal stoppe** når du hører **STOP** kommandoen.
- Du må ikke forlade din plads før du får lov af din eksamensbarne pige.
- Den officielle engelske version af prøven kan udleveres til gennemsyn på forlangende.

Fysiske konstanter, formler og ligninger

Avogadros konstant, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmanns konstant, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Universal gas konstant, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Lysets hastighed, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planck's konstant, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Elektronens masse, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standard tryk, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosfærisk tryk, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Celsius skalaens nulpunkt, $273,15 \text{ K}$

1 nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 picometer (pm) = 10^{-12} m

Cirkelns ligning, $x^2 + y^2 = r^2$

Arealet af en cirkel, πr^2

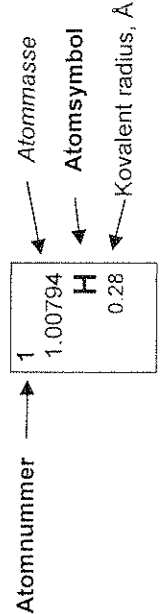
Cirkelns omkreds, $2\pi r$

Kuglens rumfang, $\frac{4\pi r^3}{3}$

Arealet af en kugle, $4\pi r^2$

Braggs Lov for diffraction: $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$

1	1.00794 H 0.28	2	4.00260 He 1.40	18
3	6.941 Li	4	9.01218 Be	10
11	22.9898 Na	12	24.3050 Mg	18
19	39.0983 K	20	40.078 Ca	36
37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr	83.80
55	132.905 Cs	56	137.327 Ba	190
87	(223.02) Fr	88	(226.03) Ra	220
21	44.9559 Sc	22	47.867 Ti	35
39	88.9059 Y	40	91.224 Zr	79.904
57-71	La-Lu	72	178.49 Hf	174.04
89-103	Ac-Lr	104	(261.11) Rf	(294)
13	26.9815 Al	14	28.0855 Si	16
13	26.9815 Al	14	28.0855 Si	16
31	65.39 Zn	30	63.546 Cu	35
49	114.818 In	48	107.868 Ag	85
81	204.383 Hg	80	196.967 Au	209.99
113	(284) Uut	112	(285) Cn	(292)
115	(288) Uup	114	(289) Fl	(294)
117	(294) Uus	116	(292) Lv	(294)
118	(294) Uuo	117	(294) Uus	(294)
5	10.811 B 0.89	6	12.011 C 0.77	7
13	26.9815 Al	14	28.0855 Si	15
31	65.39 Zn	30	63.546 Cu	31
49	114.818 In	48	107.868 Ag	49
81	204.383 Hg	80	196.967 Au	81
113	(284) Uut	112	(285) Cn	113
115	(288) Uup	114	(289) Fl	115
117	(294) Uus	116	(292) Lv	117
118	(294) Uuo	117	(294) Uus	118
5	10.811 B 0.89	6	12.011 C 0.77	7
13	26.9815 Al	14	28.0855 Si	15
31	65.39 Zn	30	63.546 Cu	31
49	114.818 In	48	107.868 Ag	49
81	204.383 Hg	80	196.967 Au	81
113	(284) Uut	112	(285) Cn	113
115	(288) Uup	114	(289) Fl	115
117	(294) Uus	116	(292) Lv	117
118	(294) Uuo	117	(294) Uus	118



57	138.906 La 1.87	58	140.115 Ce 1.83	59	140.908 Pr 1.82	60	144.24 Nd 1.81	61	144.91 Pm 1.83	62	150.36 Sm 1.80	63	151.965 Eu 2.04	64	157.25 Gd 1.79	65	158.925 Tb 1.76	66	162.50 Dy 1.75	67	164.930 Ho 1.74	68	167.26 Er 1.73	69	168.934 Tm 1.72	70	173.04 Yb 1.94	71	174.04 Lu 1.72
89	(227.03) Ac 1.88	90	232.038 Th 1.80	91	231.036 Pa 1.56	92	238.029 U 1.38	93	(237.05) Np 1.55	94	(244.06) Pu 1.59	95	(243.06) Am 1.73	96	(247.07) Cm 1.74	97	(247.07) Bk 1.72	98	(251.08) Cf 1.99	99	(252.08) Es 2.03	100	(257.10) Fm	101	(258.10) Md	102	(259.1) No	103	(260.1) Lr

Navn:

Code: DNK

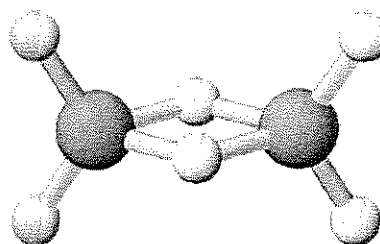
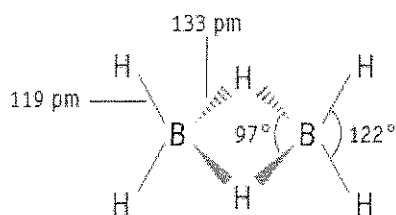
Opgave 1

7,5% af det totale

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Opgave 1	
4	2	2	2	10	20	7,5%

a. Borhydrider og andre borforbindelser

Borhydridernes kemi blev først klarlagt af Alfred Stock (1876-1946). Mere end 20 forskellige neutrale molekyler af borhydrider med den generelle formel B_xH_y er beskrevet. Det simpleste borhydrid er B_2H_6 , diboran.



i. Anvend nedenstående data til at bestemme **molekylformlen** for to andre borhydrider, A og B.

Forbindelse	Tilstandsform (25 °C, 1 bar)	Masseprocent Bor	Molar masse (g/mol)
A	Væske	83,1	65,1
B	Fast	88,5	122,2

A = _____

B = _____

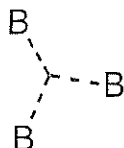
Navn:

Code: DNK

ii. William Lipscomb modtog Nobelprisen i kemi i 1976 for "studier af strukturerne af borhydrider med særlig fokus på de kemiske bindinger." Lipscomb indså at, *i alle borhydrider har hvert B atom en normal 2-elektron binding til mindst et H atom (B–H)*. Der er imidlertid andre bindinger og han udviklede et system til at beskrive strukturen af boraner. Dette gøres ved et såkaldt *styx* tal, hvor:

s = antallet af B–H–B broer i molekylet

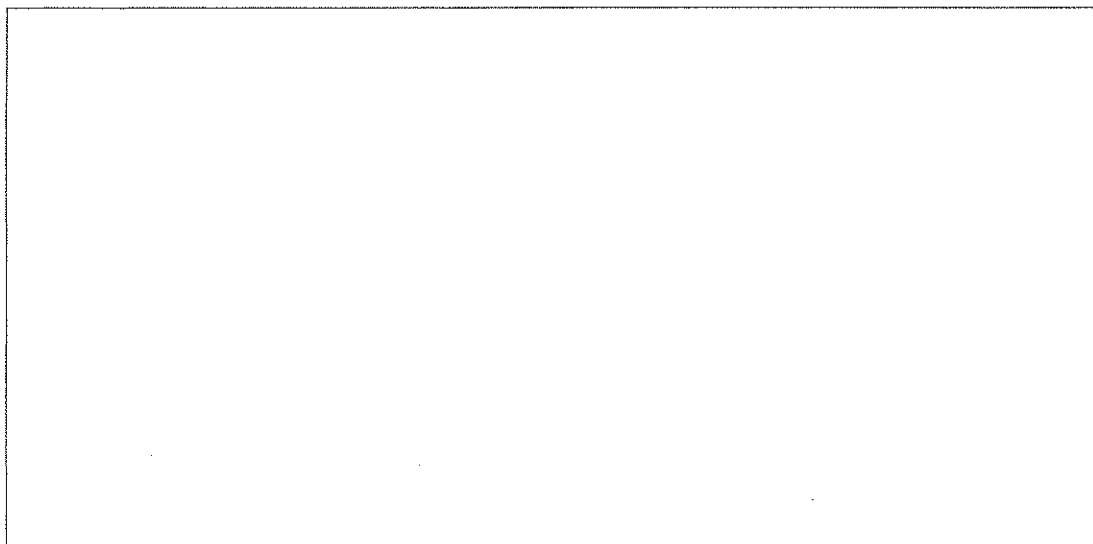
t = antallet af 3-centrerede BBB bindinger i molekylet



y = antallet af to-center B–B bindinger i molekylet

x = antallet af BH₂ grupper i molekylet

styx nummeret for B₂H₆ er 2002. Opskriv strukturen for tetraboran, B₄H₁₀, med *styx* tallet 4012.

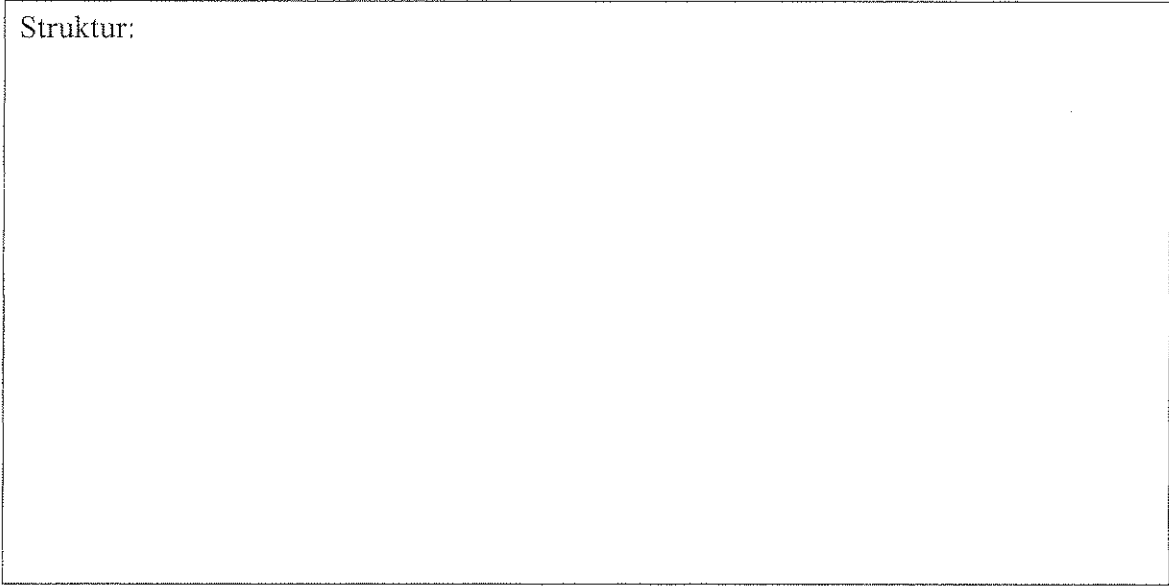


Navn:

Code: DNK

iii. En borholdig forbindelse består af bor, carbon, chlor og oxygen (B_4CCl_6O). Spektralanalyse viser at molekylet indeholder to typer af B atomer, et med tetraederisk geometri og et med trigonal plan geometri, i forholdet 1:3. Spektralanalysen viser også at molekylet indeholder en CO tripelbinding. Opskriv molekylformlen for B_4CCl_6O , som naturligvis skal være konsistent med de givne oplysninger.

Struktur:



Navn:

Code: DNK i

b. Termodynamik af borforbindelser

Beregn bindingsenergien for en B-B enkeltbinding i $B_2Cl_4(g)$ ud fra følgende oplysninger:

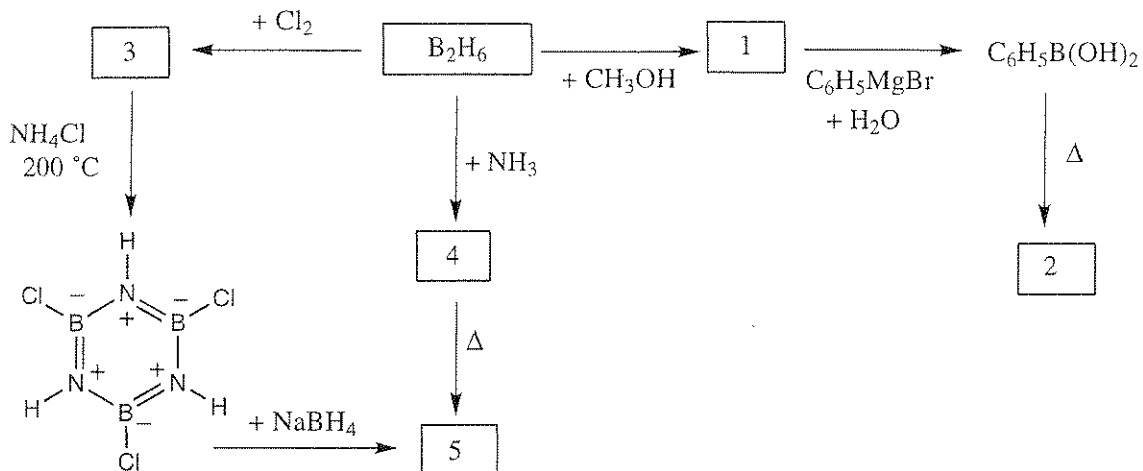
Binding	Bindingsenergi (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Forbindelse	H° (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489



c. Diborans kemi

Tegn strukturen for hver af de nummererede forbindelser angivet i nedenstående skema. Alle forbindelserne indeholder bor.



NOTER:

- Kogepunktet for forbindelse **5** er $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- Der anvendes overskud af reagenser i alle reaktioner.
- Du kan evt. anvende følgende oplysning, hvis det er nødvendigt:
frysepunktssækningen for $0,312\text{ g}$ af forbindelse **2** i $25,0\text{ g}$ benzen er $0,205\text{ }^\circ\text{C}$.
Den molale frysepunktkonstant for benzen er $5,12\text{ }^\circ\text{C/molal}$

Navn:

Code: DNK

Nummer	Molekylformlen for forbindelsen
1	
2	
3	
4	
5	

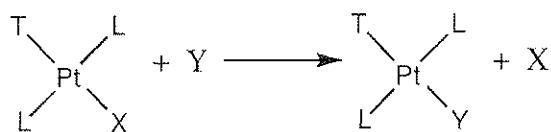
Opgave 2

7,8% af det totale

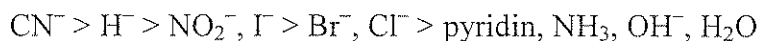
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Opgave 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

Platin(II)forbindelser, -isomerer og (den såkaldte) *trans*-effekt.

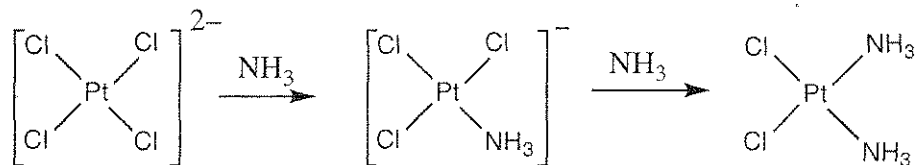
Platin og andre gruppe 10-metaller laver plankvadratiske komplekser, og deres reaktionsmekanismer er blevet grundigt studeret. Eksempelvis er det alment kendt, at substitution i disse komplekser foregår med retention (bevarelse) af stereokemien.



En anden vigtig iagttagelse er, at hvis man substituerer liganden X med en anden ligand, Y, afhænger reaktionshastigheden blot af den ligand, der sidder *trans* til X, her benævnt T. Dette kaldes *trans-effekten*. Nedenfor er nævnt en række almindelige ligander opdelt efter deres evne til at udskifte en ligand, der sidder *trans* til den selv; hvor ligander, der står til venstre giver en hurtigere reaktion end ligander, der står til højre.



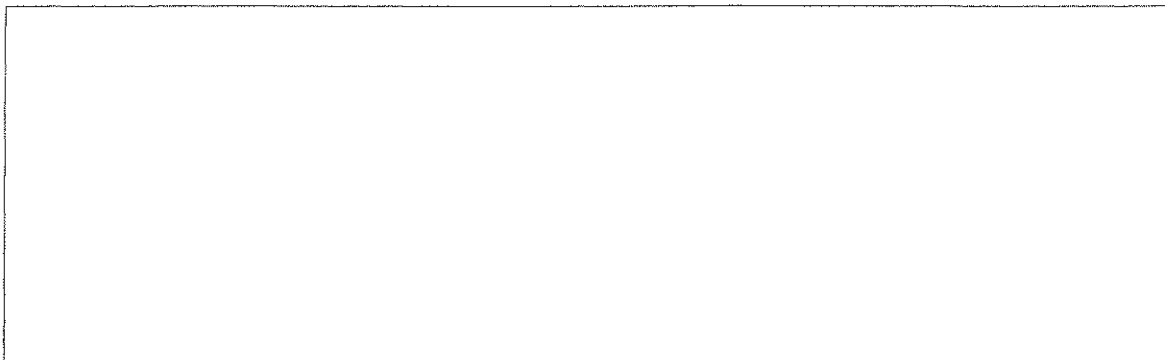
Fremstilling af *cis*- og *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ afhænger af *trans*-effekten. Skal man fremstille *cis* isomeren, som er et anticancermiddel med brugsnavnet cisplatin, reagerer man K₂PtCl₄ med ammoniak.



Navn:

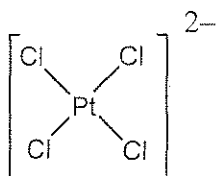
Code: DNK

i. Tegn alle de mulige stereoisomerer af det plankvadratiske platin(II) kompleks med molekylformel $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (hvor py = pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

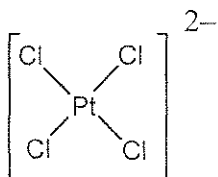


ii. Opskriv reaktionsskemaer for fremstilling af begge stereoisomerer af $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ ved brug af reagenserne PtCl_4^{2-} , NH_3 og NO_2^- . Husk at optegne eventuelle intermediater. Reaktionen bestemmes af kinetikken og dermed af *trans*-effekten.

cis-isomerer:

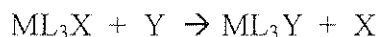


trans-isomerer:

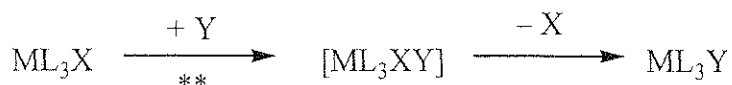


b. Kinetiske studier af substitutionsreaktioner i et plankvadratisk kompleks

Substitution af liganden X med Y i et plankvadratisk kompleks kan foregå ad to veje, der fører til samme produkt:

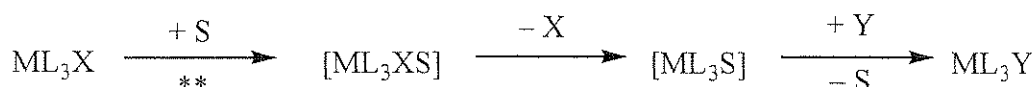


- *Direkte substitution:* Den nye ligand, Y, sætter sig på metalatomet og danner et fem-koordineret kompleks, der hurtigt smider liganden X, og man får produktet ML_3Y .



** = det hastighedsbestemmende trin (rate determining step), hastighedskonstant = k_Y

- *Solvent-assisteret substitution:* Et solventmolekyle, S, sætter sig på metalatomet og danner et fem-koordineret kompleks, der hurtigt smider liganden X, og man får produktet ML_3S . I næste trin udskifter Y hurtigt S, og man får ML_3Y .



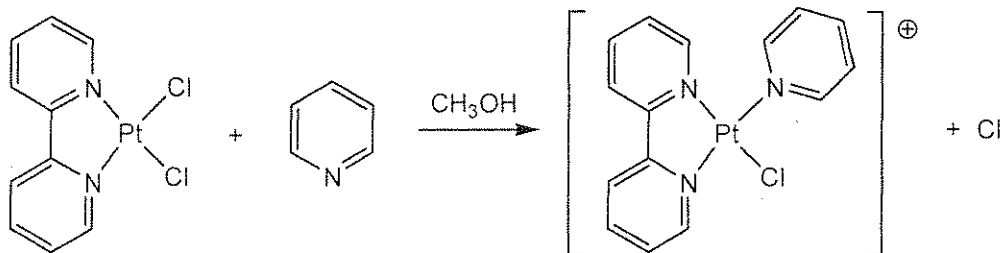
** = det hastighedsbestemmende trin (rate determining step), hastighedskonstant = k_S

Det overordnede hastighedsudtryk for en sådan substitution er derfor:

$$v = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

og hvis $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, så er $v = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Værdierne af k_S og k_Y afhænger af hvilke reaktanter og hvilket solvent man bruger. Nu kigger vi på udskiftning af Cl^- liganden i et plankvadratisk platin(II)kompleks, ML_2X_2 , hvor pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) er den nye ligand. (Reaktionerne ovenfor for ML_3X kan selvfølgelig også bruges til ML_2X_2 .)



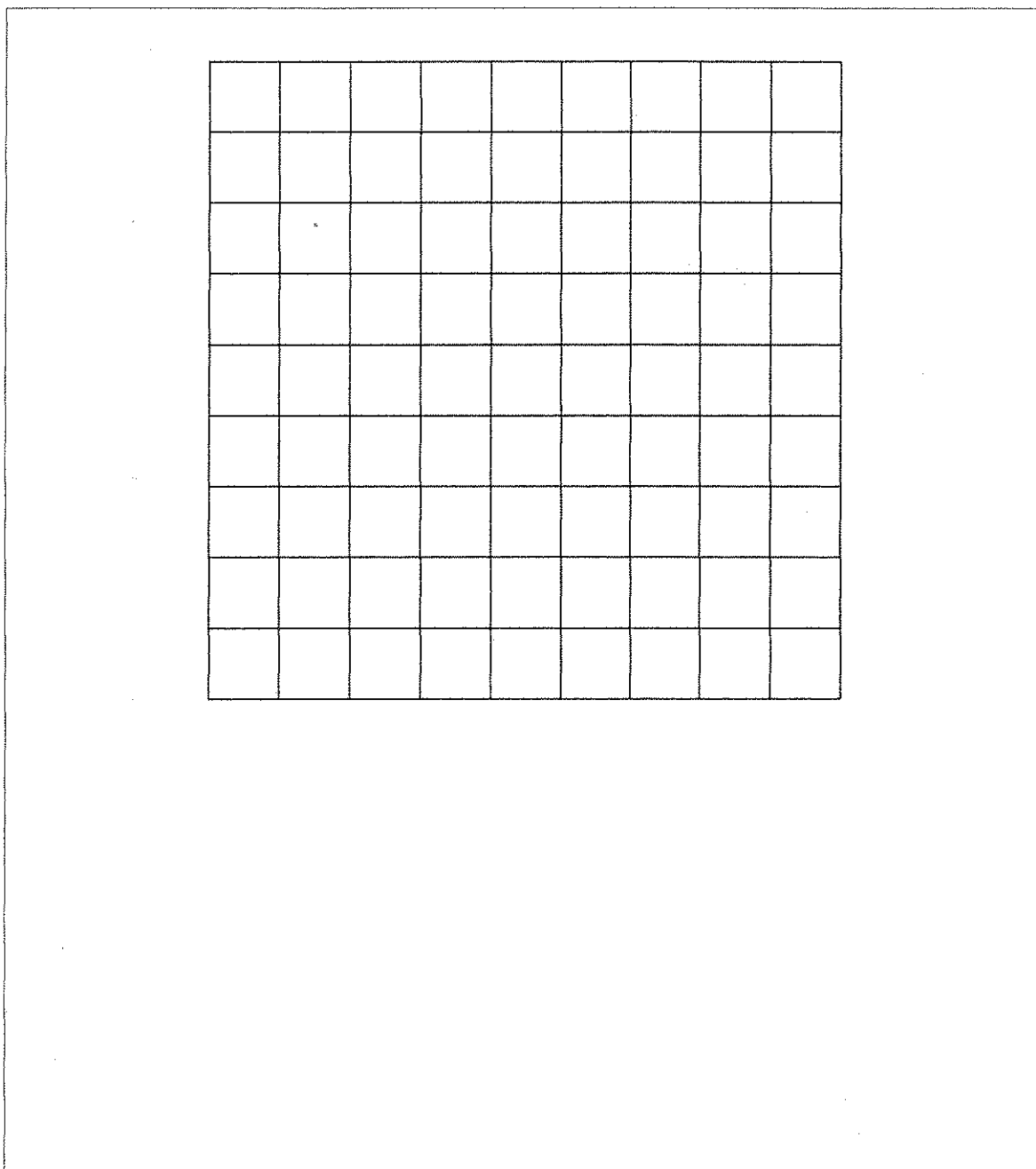
Data for reaktionen ved 25 °C i methanol, hvor $[\text{pyridin}] \gg$ koncentrationen af platinkomplekset, er givet i tabellen nedenfor.

Navn:

Code: DNK

Koncentration af pyridin (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Udregn værdierne af k_s og k_y . Husk at angive enhed. Du kan bruge koordinatsystemet hvis du lyster.

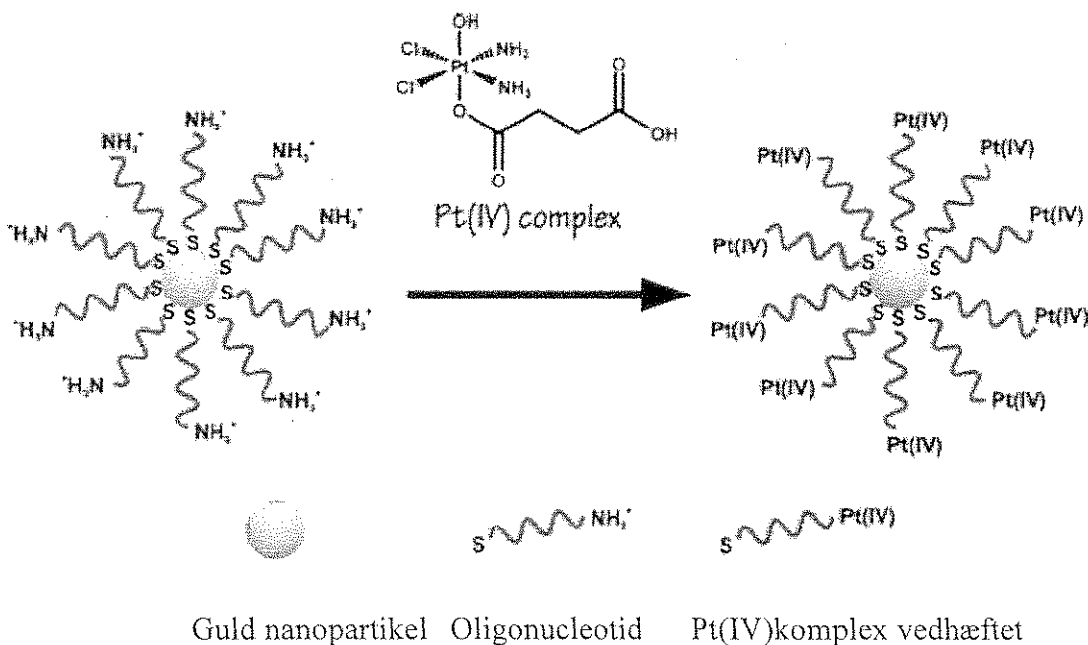


ii. Hvis $[\text{pyridin}] = 0,10 \text{ mol/L}$, hvilket af følgende udsagn er da sandt? (Sæt hak i boksen, der angiver til rigtige svar.)

<input type="checkbox"/>	Størstedelen af pyridin-produktet bliver dannet ved solvent-assisteret (k_s) substitution
<input type="checkbox"/>	Størstedelen af pyridin-produktet bliver dannet ved direkte (k_Y) substitution
<input type="checkbox"/>	De to reaktionsveje danner nogenlunde lige meget af produktet.
<input type="checkbox"/>	Man kan ikke sige noget om hvilken reaktionsvej, der producerer mest af produktet.

c. Et chemoterapeutikum

For at øge cisplatin's anticancerevner har Professor Lippards gruppe på MIT sat et platin(IV)kompleks på oligonucleotider, som sidder på guld nanopartikler.



I eksperimentet bruges guld nanopartikler med en diameter på 13 nm. På hver nanopartikel er 90 oligonucleotider, og på 98% af disse sidder et Pt(IV) kompleks. Antag nu, at reaktionsbeholderen, der bruges til behandlingen af cancerceller med Pt(IV)nanopartikelreagenset, har et volumen på 1,0 mL og at opløsningen har en total Pt-koncentration på $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. **Udregn massen af guld og platin, der er brugt i dette eksperiment.** (Densiteten af guld er $19,3 \text{ g/cm}^3$)

Navn:

Code: DNK

Masse af platin

Masse af guld

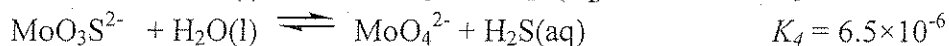
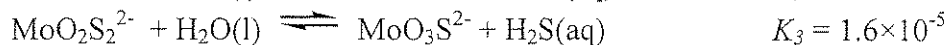
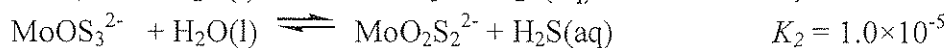
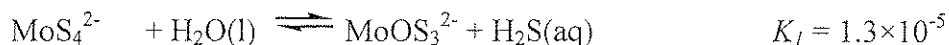
Opgave 3

7,5 % af det totale

a	b	c-i	c-ii	Opgave 3	
4	12	6	12	34	7,5%

Thiomolybdationer er analoger til molybdationen, MoO_4^{2-} , hvor et eller flere oxygenatomer er udskiftet med svovlatomer. I naturen findes thiomolybdationerne eksempelvis på bunden af Sortehavet, hvor H_2S dannes af mikroorganismer, der reducerer sulfat. Omdannelsen af molybdat til thiomolybdat fjerner opløst Mo fra havvandet, da det fælder ud. Molybdæn er et livsvigtigt spormetal, og vi kan derfor være glade for at der stadig er en lille smule i opløsning.

De følgende ligevægte afgør de relative koncentrationer af molybdat- og thiomolybdationer i fortyndede vandige opløsninger.



a. Hvis en ligevægtsopløsning indeholder 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} og 1×10^{-6} M $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, hvad er så ligevægtskoncentrationen af MoS_4^{2-} ?

Navn:

Code: DNK

Opløsninger, der indeholder $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} og MoS_4^{2-} absorberer synligt lys med bølgelængderne 395 og 468 nm. De andre ioner i blandingen samt H_2S absorberer ikke synligt lys. De molære absorptionskoefficienter (ϵ , ekstinktionskoefficienter) ved disse to bølgelængder kan findes i følgende tabel:

	ϵ ved 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ ved 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. En opløsning, der *ikke* er i ligevægt indeholder en blanding af MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} og $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ og ingen andre Mo-specier. Den totale koncentration af Mo-specier er $6,0 \times 10^{-6}$ M. I en 10,0 cm absorptionscelle er absorbansen af opløsningen 0,365 ved 468 nm og 0,213 ved 395 nm. Udregn koncentrationen af alle tre Mo-baserede anioner i blandingen.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

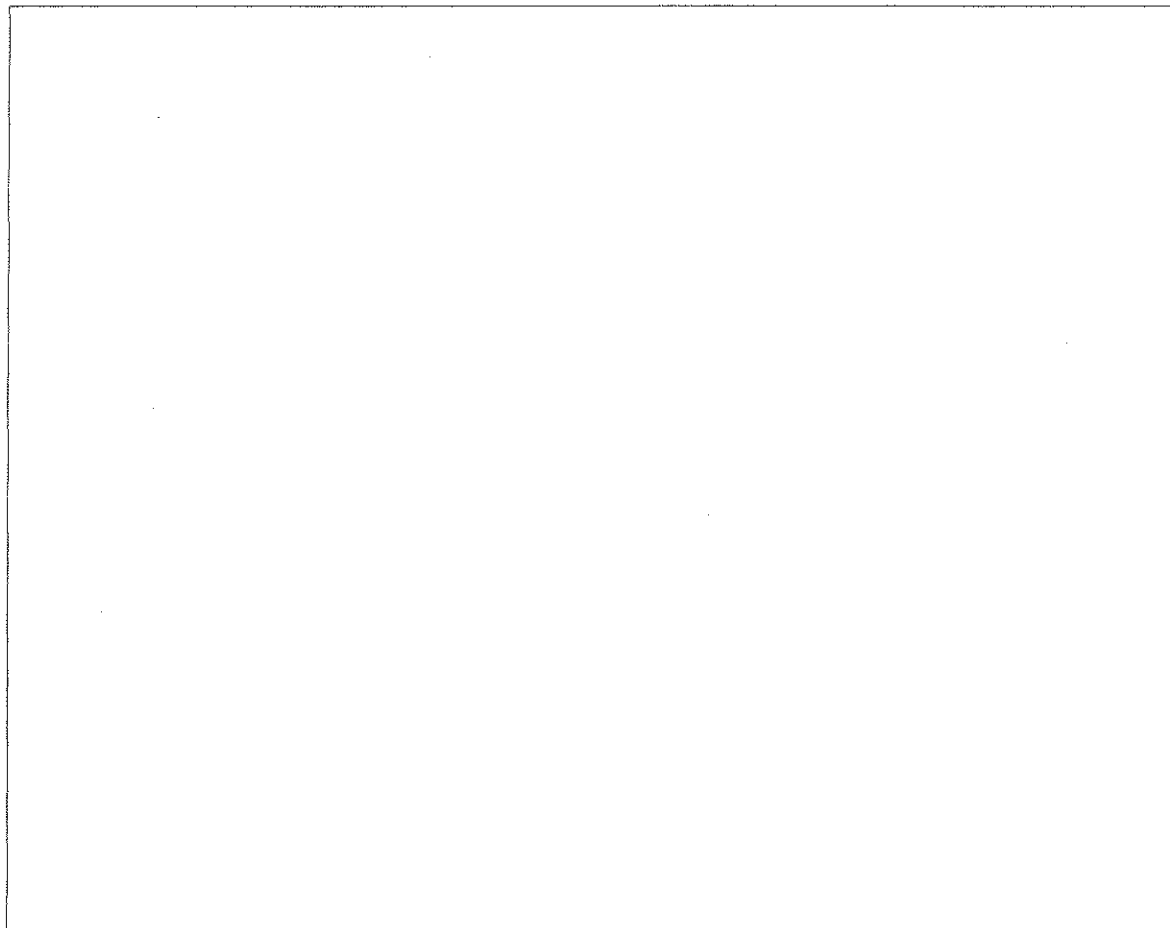
MoS_4^{2-} : _____

Navn:

Code: DNK

c. En opløsning, der til start indeholder $2,0 \times 10^{-7}$ M MoS_4^{2-} , hydrolyseres i et lukket system. H_2S akkumuleres i opløsningen indtil ligevægten er nået. Udregn ligevægtskoncentrationerne af $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, samt alle fem Mo-baserede anioner (altså, MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} og MoS_4^{2-}). Antag, at H_2S ikke laver problemer såsom at ioniseres til HS^- ved visse pH-betingelser.

i. Opskriv de seks uafhængige ligninger/sammenhænge, der er nødvendige for at løse opgaven.



Navn:

Code: DNK

ii. Udregn de seks koncentrationer. Du *skal* lave rimelige antagelser og approksimationer og angive dit svar med **to** betydende cifre.

H_2S : _____

MoO_4^{2-} : _____

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$: _____

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

Opgave 4

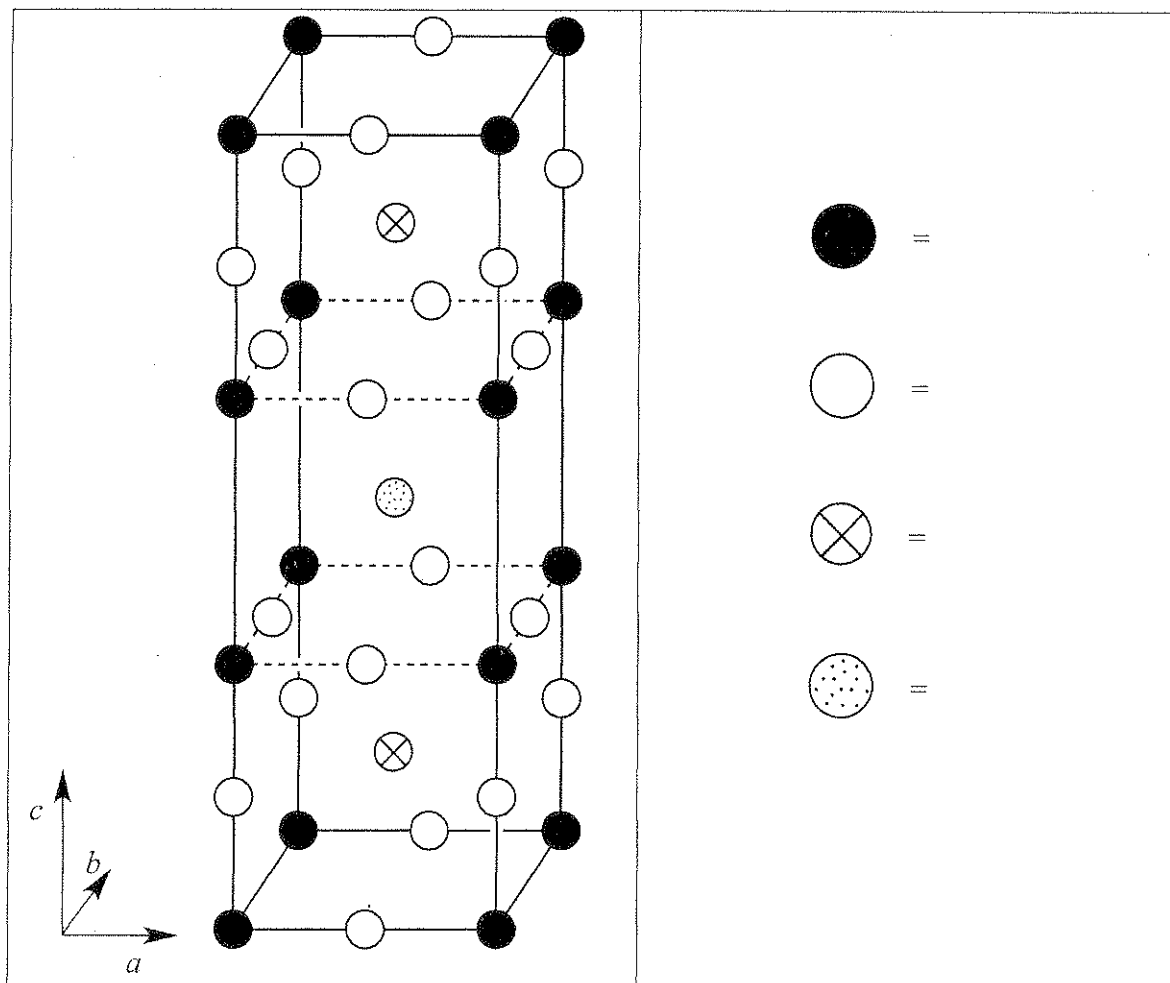
7,8% af det totale

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Opgave 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8%

I 1980'erne blev en gruppe af keramiske forbindelser opdaget, som er superledende ved en usædvanlig høj temperatur på 90 K. En af disse forbindelser som indeholder yttrium, barium, kobber og oxygen kaldes "YBCO". Den har den ideale sammensætning

$YBa_2Cu_3O_7$, men dens aktuelle sammensætning er lidt anderledes, nemlig $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ hvor ($0 < \delta < 0,5$).

a. Nedenfor er vist **en** enhedscelle af den ideale krystalstruktur af YBCO. Skriv hvilke grundstoffer der svarer til hvilke cirkler i den viste enhedscelle.



Navn:

Code: DNK

Den virkelige struktur er faktisk orthorhombisk ($a \neq b \neq c$), men den er næsten tetragonal, med $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Noget YBCO med $\delta = 0,25$ blev udsat for røntgenstråling (Cu $K\alpha$ stråling, $\lambda = 154,2$ pm). Diffractionstoppen ved den mindste vinkel blev fundet ved: $2\theta = 7,450^\circ$. Beregn værdien af c og af a , du kan antage at $a = b = (c/3)$.

$a =$

$c =$

c. Beregn densiteten af YBCO (med $\delta = 0,25$) resultatet gives i $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Hvis du ikke har værdier for a og c fra punkt (b), så anvend $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

Densitet =

Navn:

Code: DNK

d. Når YBCO opløses i 1,0 M vandig HCl, kommer der lidt gasbobler (disse viser sig at være O_2). Efter kogning i 10 min er al gassen væk og opløsningen tilsættes overskud af KI opløsning. Opløsningen bliver nu gulbrun med et gråhvidt bundfald. Opløsningen titreres med thiosulfat(aq), med stivelse som indikator. Hvis YBCO kommer direkte ned i en opløsning, der er 1,0 M både mht. KI og HCl, beskyttet af Ar, kommer der ikke gasudvikling. Opløsningen bliver som før gulbrun med et gråhvidt bundfald.

i. Opskriv et generelt ionreaktionsskema for reaktionen hvor fast $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ opløses i vandig HCl under udvikling af O_2 .

ii. Opskriv et generelt ionreaktionsskema for reaktionen hvor opløsningen fra (i) reagerer med et overskud af KI i en sur opløsning efter al den opløste oxygen er kogt væk.

Navn:

Code: DNK

iii. Opskriv et generelt ionreaktionsskema for reaktionen hvor opløsningen fra (ii) titreres med thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

iv. Opskriv et generelt ionreaktionsskema for reaktionen hvor fast $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ opløses i vandig HCl indeholdende overskud af KI i en Ar atmosfære.

Navn:

Code: DNK.

e. To ens prøver af YBCO med samme men ukendte værdi af δ blev fremstillet. Den første prøve blev opløst i 5 mL 1,0 M vandig HCl, under udvikling af O_2 . Efter udkogning af O_2 , afkøling og tilsætning af 10 mL 0,7 M KI opløsning under Ar, skulle der anvendes $1,542 \times 10^{-4}$ mol thiosulfat for at komme til ækvivalenspunktet. Den anden prøve af YBCO blev tilsat direkte til 7 mL af en opløsning der var 1,0 M mht. KI og 0,7 M mht. HCl under Ar. Her krævede titreringen af opløsningen $1,696 \times 10^{-4}$ mol thiosulfat for at komme til ækvivalenspunktet.

i. Beregn stofmængden af Cu i disse YBCO prøver.

ii. Beregn værdien af δ for disse YBCO prøver.

$\delta =$

Opgave 5

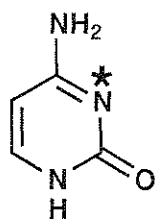
7,0 % af det totale

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Opgave 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7,0%

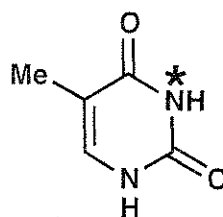
Deoxyribonucleic acid (DNA) er et af livets vigtigste molekyler. Denne opgave omhandler måder, hvorpå DNAs molekylære struktur kan ændres, både naturligt, og på menneskeskabte måder.

a. Betragt pyrimidin baserne cytosine (C) og thymin (T). N-3 atomet (indikeret med *) af en af disse baser er en almindelig nucleofil position i en DNA streng, mens den anden ikke er.

i. **Vælg** (marker med en cirkel) hvilken base, C eller T, der har det mest nucleophile N-3 atom.



C



T

(i)

C

T

ii. **Tegn** to resonansstrukturer, forskellige fra den ovenfor, af dit valgte molekyle for at forklare dit valg. Indiker alle formelle ladninger, forskellige fra nul, på atomerne i de resonansstrukturer, du har tegnet.

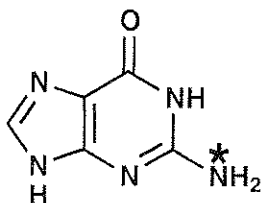
(ii)

Navn:

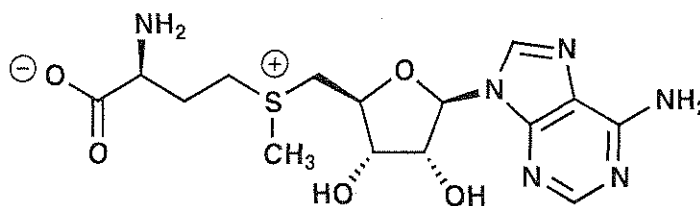
Code: DNK

b. En almindelig naturligt forekommende modifikation af DNA er methylering af den indikerede (*) position af guanin (G) ved reaktion med S-adenosyl methionin (SAM).

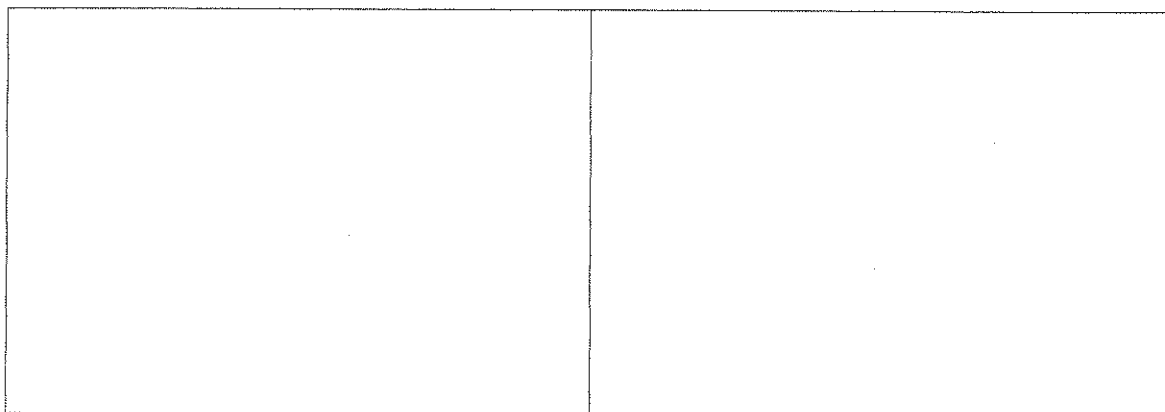
Tegn de to strukturer på højre side af reaktionspilen, hvis guanin og SAM står på venstre side af pilen.



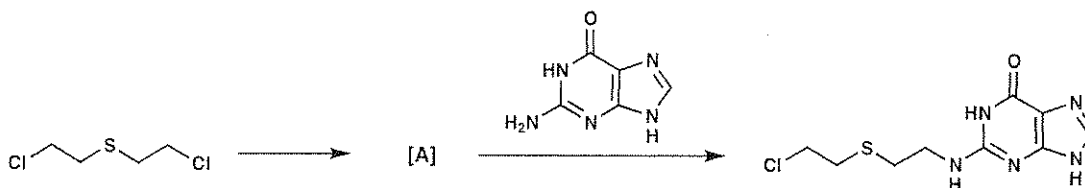
G



SAM

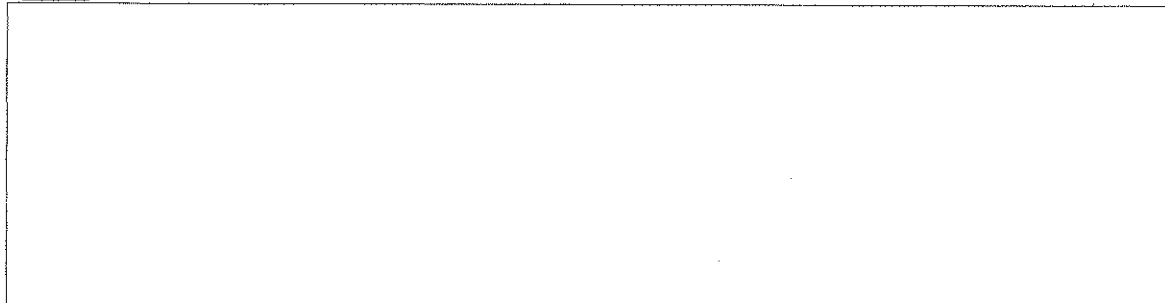


c. En af de tidligste menneskeskabte DNA alkyleringsmidler var sennepsgas.



Sennepsgas virker ved først at undergå en intramolekylær reaktion, så intermediet A dannes, som er det særdeles reaktive alkyleringsmiddel. Dette giver et nukleinsyre produkt, som vist i reaktionsskemaet ovenfor.

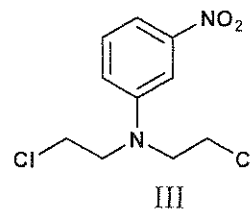
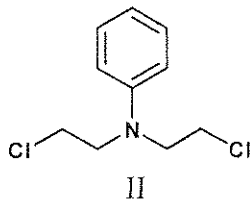
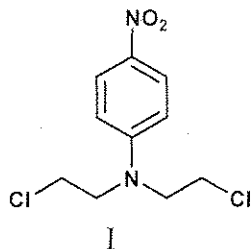
Tegn strukturen for det reaktive intermediet A.



d. Nitrogen-analogerne af sennepsgas reagerer på helt samme måde som svovlsennepsgassen i delopgave c. Reaktiviteten af forbindelserne kan modificeres afhængigt af den tredje substituent på nitrogenatomet. Reaktiviteten af nitrogen-sennepsgasserne stiger efterhånden som nitrogenatomet bliver mere og mere nukleofilt.

Vælg den mest og den mindst reaktive fra hver af de følgende grupper af nitrogen-sennepsgasser.

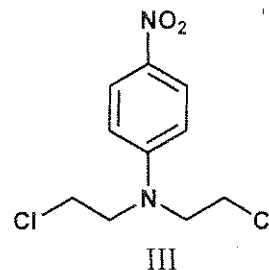
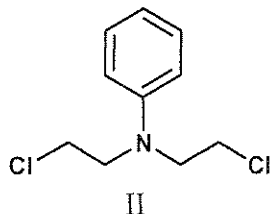
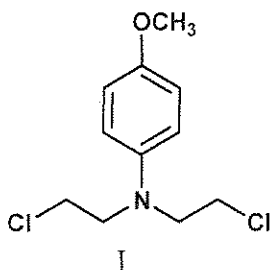
i.



MEST REAKTIVE:

MINDST REAKTIVE:

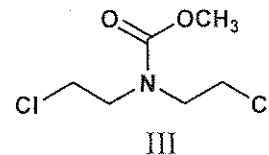
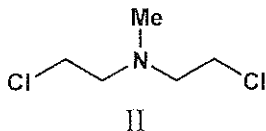
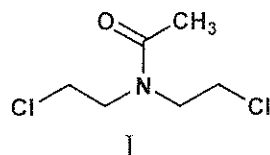
ii.



MEST REAKTIVE:

MINDST REAKTIVE:

iii.

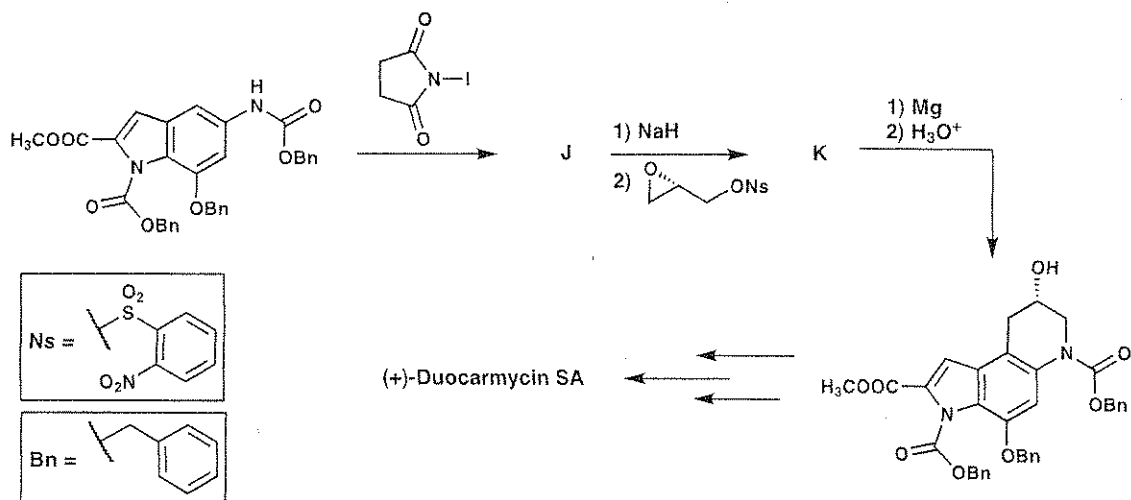


MEST REAKTIVE:

MINDST REAKTIVE:

e. Visse klasser af naturstoffer virker som DNA alkyleringsmidler, og på denne måde har de potentiale til at virke som anticancermedler, da de har antitumoraktivitet. En sådan klasse af stoffer er duocarmycinerne. Nedenfor er vist nogle trin i den asymmetriske totalsyntese af en af disse duocarmyciner.

Tegn strukturen af forbindelserne **J** og **K**.



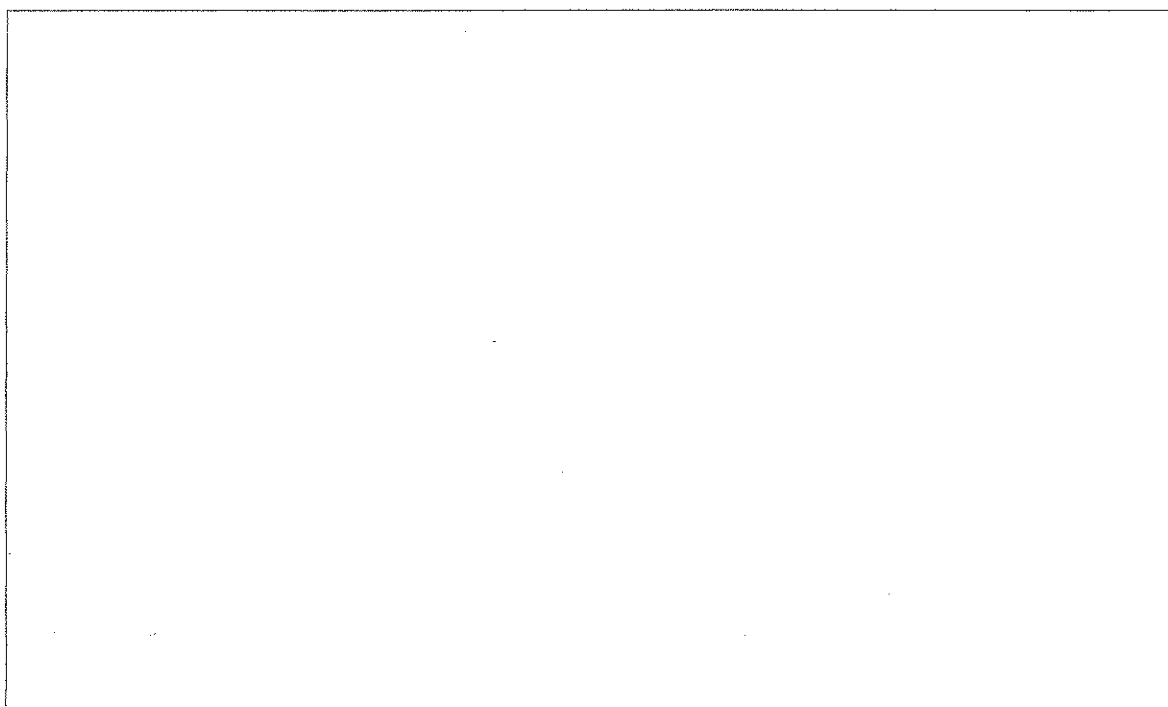
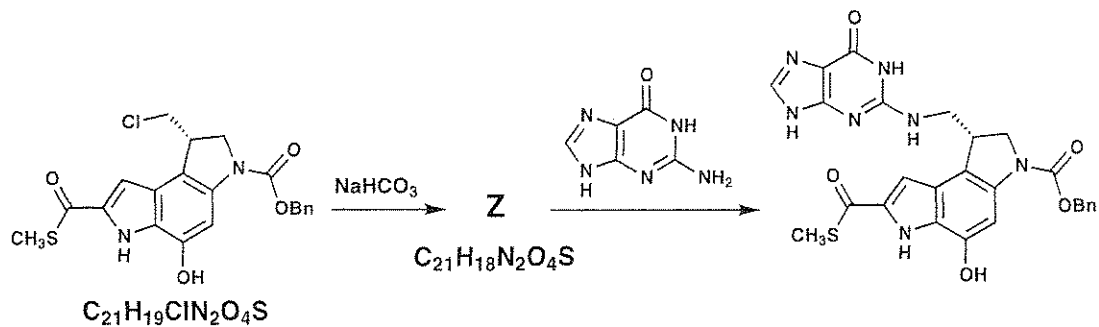
J	K
----------	----------

Navn:

Code: DNK.

f. Analoge forbindelser blev syntetiseret for at studere måden, hvorpå duocarmycinerne virker. Et sådant eksempel er thioesteren vist nedenfor.

Tegn strukturen af det reaktive intermedat **Z**.

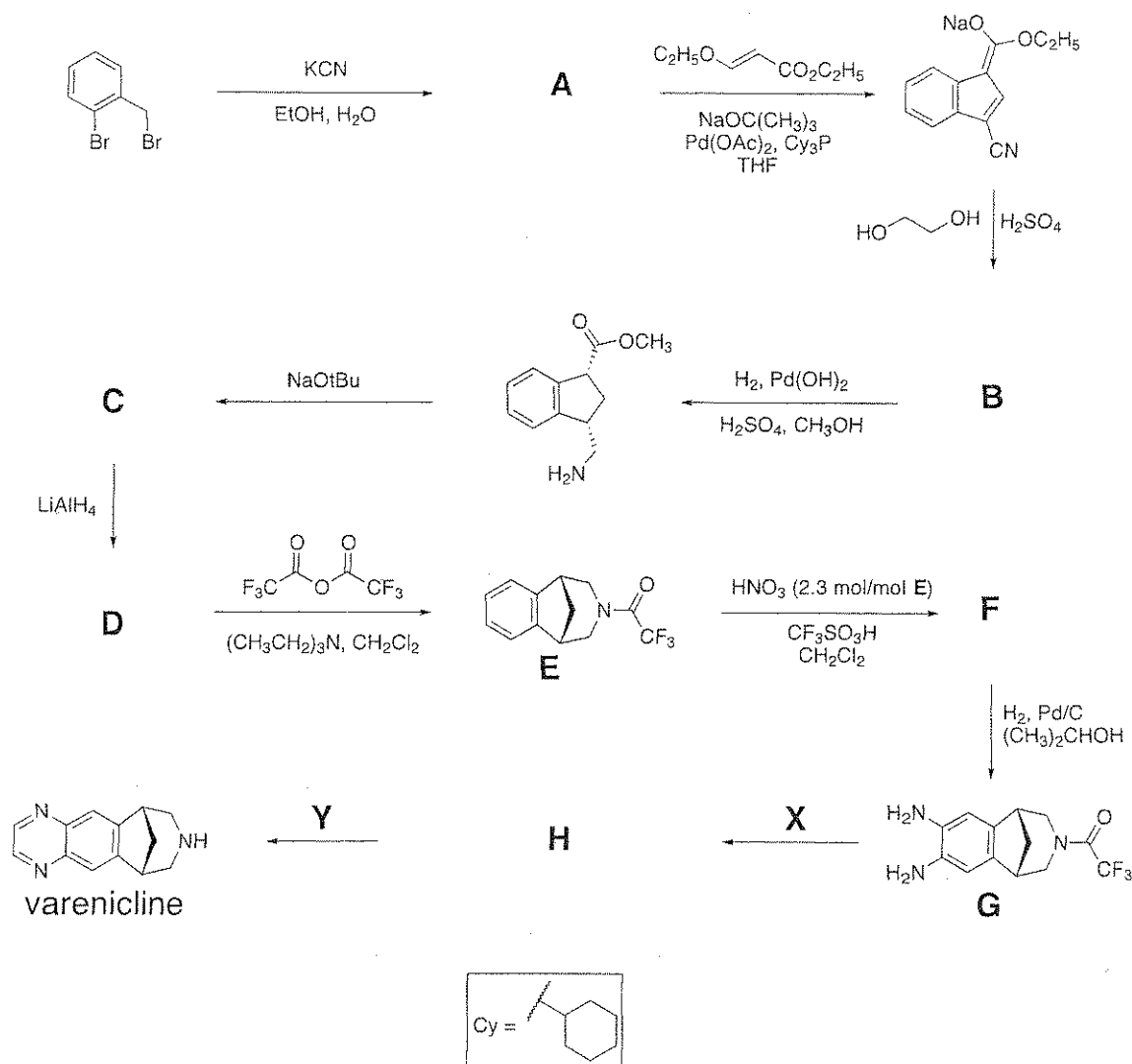


OPGAVE 6

6,6 % af det totale

a	b	c	d	Opgave 6	
2	4	6	8	20	6,6 %

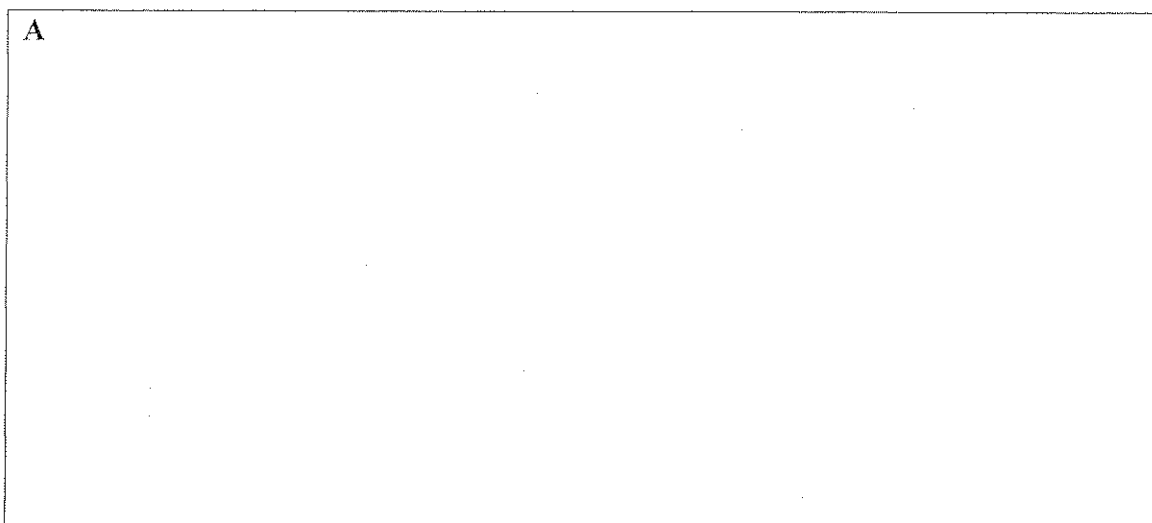
Varenicline blev udviklet som en pille mod dumhed (rygning). Det kan syntetiseres som vist i reaktionsskemaet nedenfor. Alle forbindelser, der er markeret med et bogstav (A-H) er uladede og stabile forbindelser.



Navn:

Code: DNK

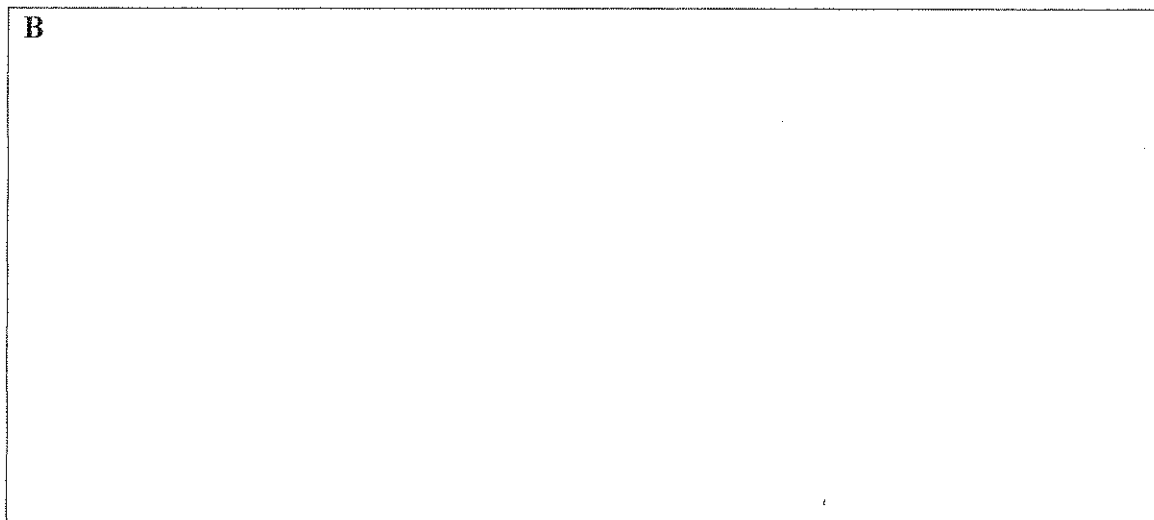
a. Foreslå en struktur for forbindelse **A**.



b. Forbindelse **B** har følgende $^1\text{H-NMR}$ data (en tabel med kemiske skift er vist på næste side):

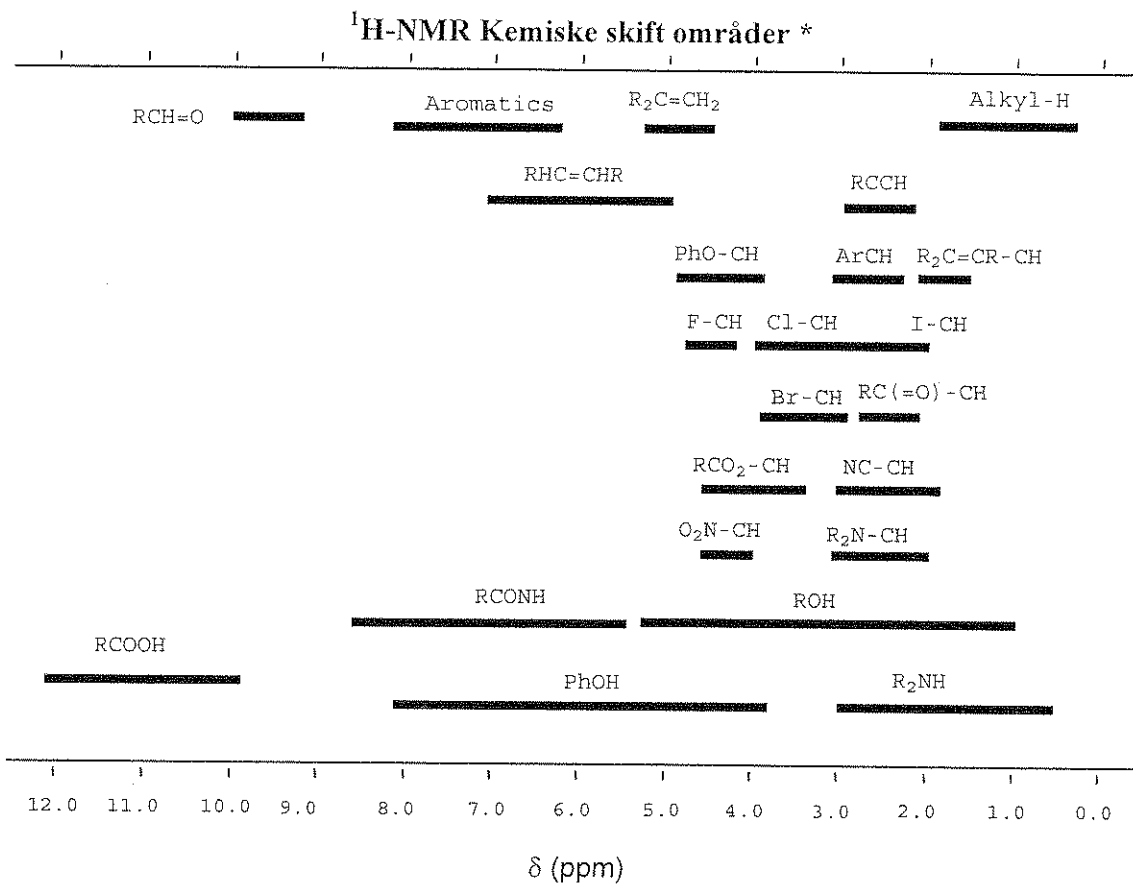
δ 7,75 (singlet, 1H), 7,74 (duplet, 1H, $J = 7,9$ Hz), 7,50 (duplet, 1H, $J = 7,1$ Hz), 7,22 (multiplet, 2 ikke ens H), 4,97 (triplet, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplet, 2H, $J = 7,8$ Hz)

Foreslå en struktur for forbindelse **B**, der stemmer overens med disse data.



Navn:

Code: DNK



c. Foreslå en struktur for forbindelserne **C**, **D**, og **F**.

C	D
F	

Navn:

Code: DNK

d. Foreslå reagenser, **X** og **Y**, der kan omdanne G til *varenicline*, og angiv det stabile intermediat **H** du således får dannet undervejs.

X	Y
H	

OPGAVE 7


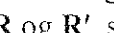
7,5 % af det totale

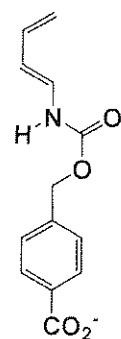
a	b	c	d	e	f	Opgave 6	
9	15	8	6	8	6	52	7,5%

Et kunstigt enzym blev designet til at binde de to substratmolekyler vist nedenfor (dien og dienophil) og katalysere en Diels-Alder reaktion imellem disse.

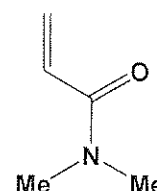
a. Der kan principielt dannes 8 mulige produkter i en Diels-Alder reaktion imellem disse to molekyler, hvis der ikke er et enzym involveret.

i. Tegn strukturerne af to fuldstændigt tilfældigt valgte potentielle produkter af reaktionen, som er **regioisomerer** i boksene nedenfor.

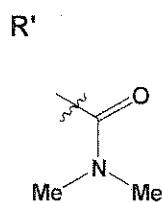
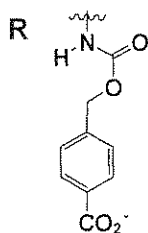
Vær omhyggelig med stereokemien, og brug den sædvanlige notation med  og  for at vise stereokemien af hvert produkt i dine tegninger. Anvend **R** og **R'**, som vist nedenfor for at repræsentere substituenterne på molekylerne, som ikke er direkte involveret i reaktionen.



diene



dienophile



--	--

Navn:

Code: DNK

ii. Tegn strukturerne af to fuldstændigt tilfældigt valgte potentielle produkter af reaktionen, som er **enantiomerer** i boksene nedenfor. Brug igen \blacktriangleleft og ||||| for at vise stereokemien af hvert produkt i dine tegninger. Anvend **R** og **R'** som i del (i).

--	--

iii. Tegn strukturerne af to fuldstændigt tilfældigt valgte potentielle produkter af reaktionen, som er **diastereomerer** i boksene nedenfor. Brug igen \blacktriangleleft og ||||| for at vise stereokemien af hvert produkt i dine tegninger. Anvend **R** og **R'** som i del (i).

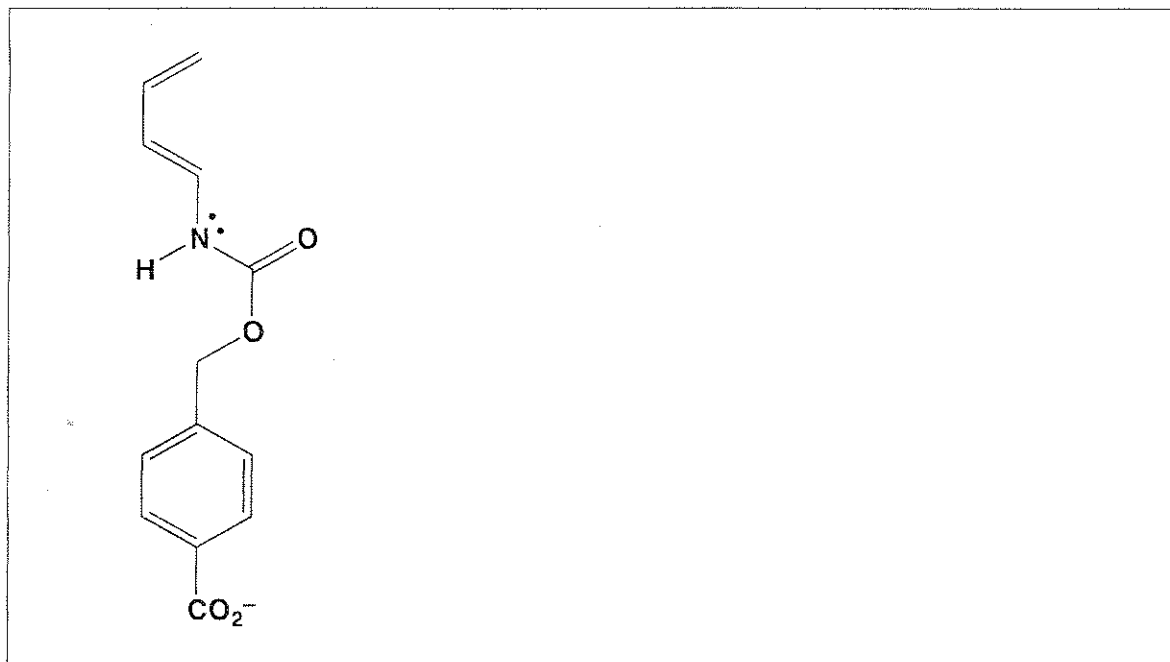
--	--

Navn:

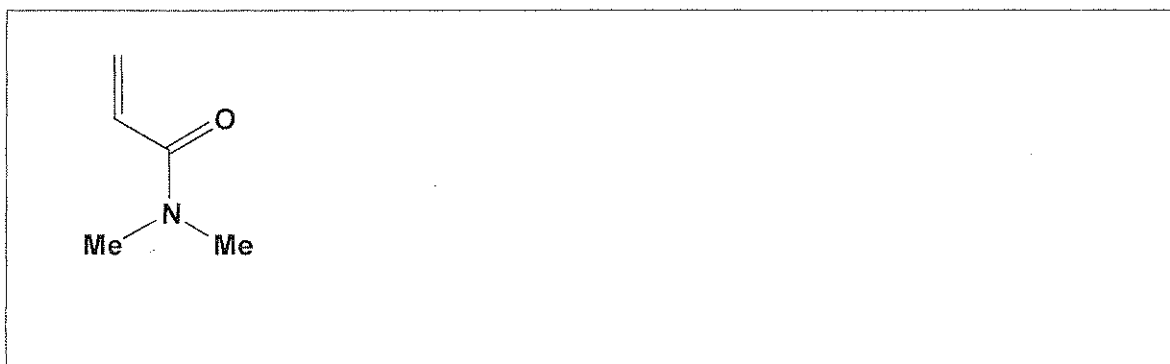
Code: DNK-

b. Hastigheden, og dermed regioselektiviteten, af en Diels-Alder reaktion afhænger af graden hvormed de partielle ladninger passer sammen på de to reaktanter. Strukturen af dienen og dienophilen fra del a, er vist nedenfor.

i. Put en flot rund cirkel om det carbonatom i dienen, der har forøget elektrontæthed, og derfor kan virke som en elektrondonor under reaktionen. Tegn en resonansstruktur af dienen i kassen, som forklarer dit svar. Vis alle formelle ladninger forskellig fra nul på atomerne i den resonansstruktur, som du tegner.



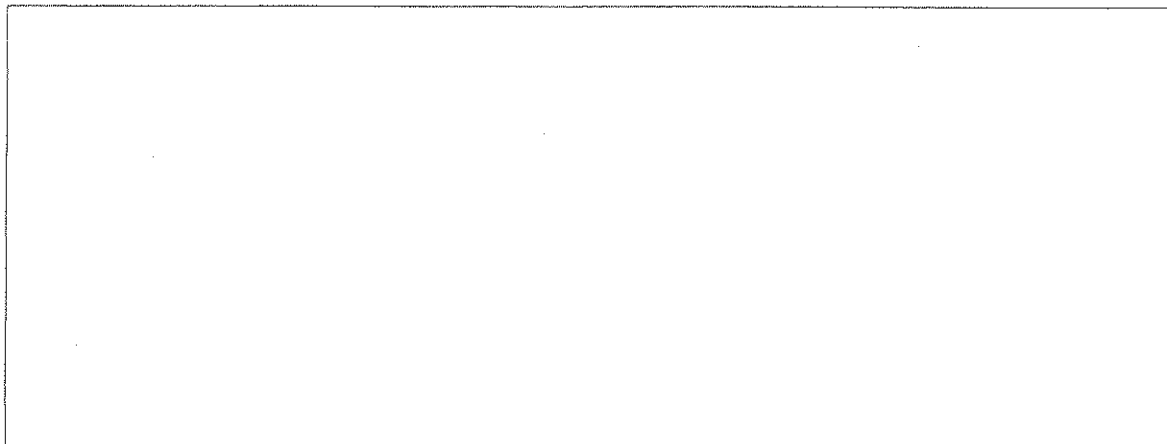
ii. Put en cirkel rundt om det carbonatom i dienophilen, der har formindsket elektrontæthed, og derfor kan virke som en elektron acceptor under reaktionen. Tegn en resonansstruktur af dienophilen i kassen, som forklarer dit svar. Vis alle formelle ladninger (forskellig fra nul) på atomerne i den resonansstruktur, som du tegner.



Navn:

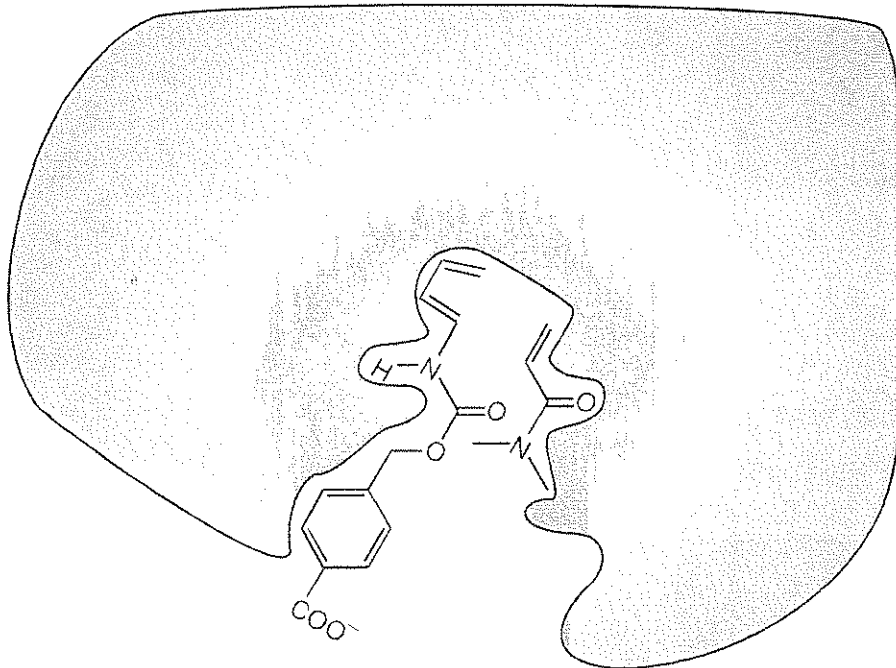
Code: DNK

iii. Baseret på dine svar i del (i) og (ii), forudsig da hvordan regioselektiviteten af den ikke enzym-katalyserede Diels-Alder reaktion imellem dienen og dienophilen bliver. Pludselig behøver du ikke vise stereokemiske detaljer i dit produkt..



c. Figuren nedenunder viser Diels-Alder reaktanterne, som de bliver bundet før de reagerer og danner produktet. Det grå område markerer et tværsnit igennem enzymet. Dienophilen ligger **under** planet for tværsnittet, hvor dienen derimod ligger **over**, når de bindes i det aktive site som vist.

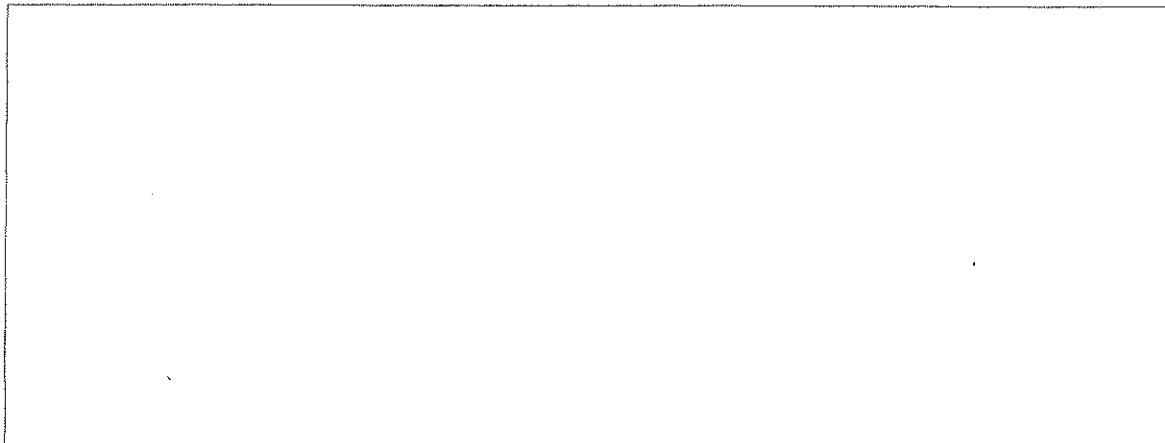
Tegn strukturen af produktet for den enzymkatalyserede reaktion i firkanten på næste side. Vis stereokemien omhyggeligt på din tegning, og anvend **R** og **R'** ligesom før.



Navn:

Code: DNK-

c.



d. Betragt de følgende udsagn omkring enzymer (kunstige, naturlige eller hvad de nu er). For hver af dem tegn en cirkel omkring sandt eller falsk, hvis du mener udsagnet er hhv. sandt eller falskt.

i. Enzymer binder transition state kraftigere end reaktanterne og produkterne i reaktionen.

Sandt **Falsk**

ii. Enzymer påvirker ligevægtskonstanten for reaktionen, så der dannes mere produkt.

Sandt **Falsk**

iii. Enzymatisk katalyse øger altid aktiverings-*entropien* af reaktionen sammenlignet med den ukatalyserede reaktion.

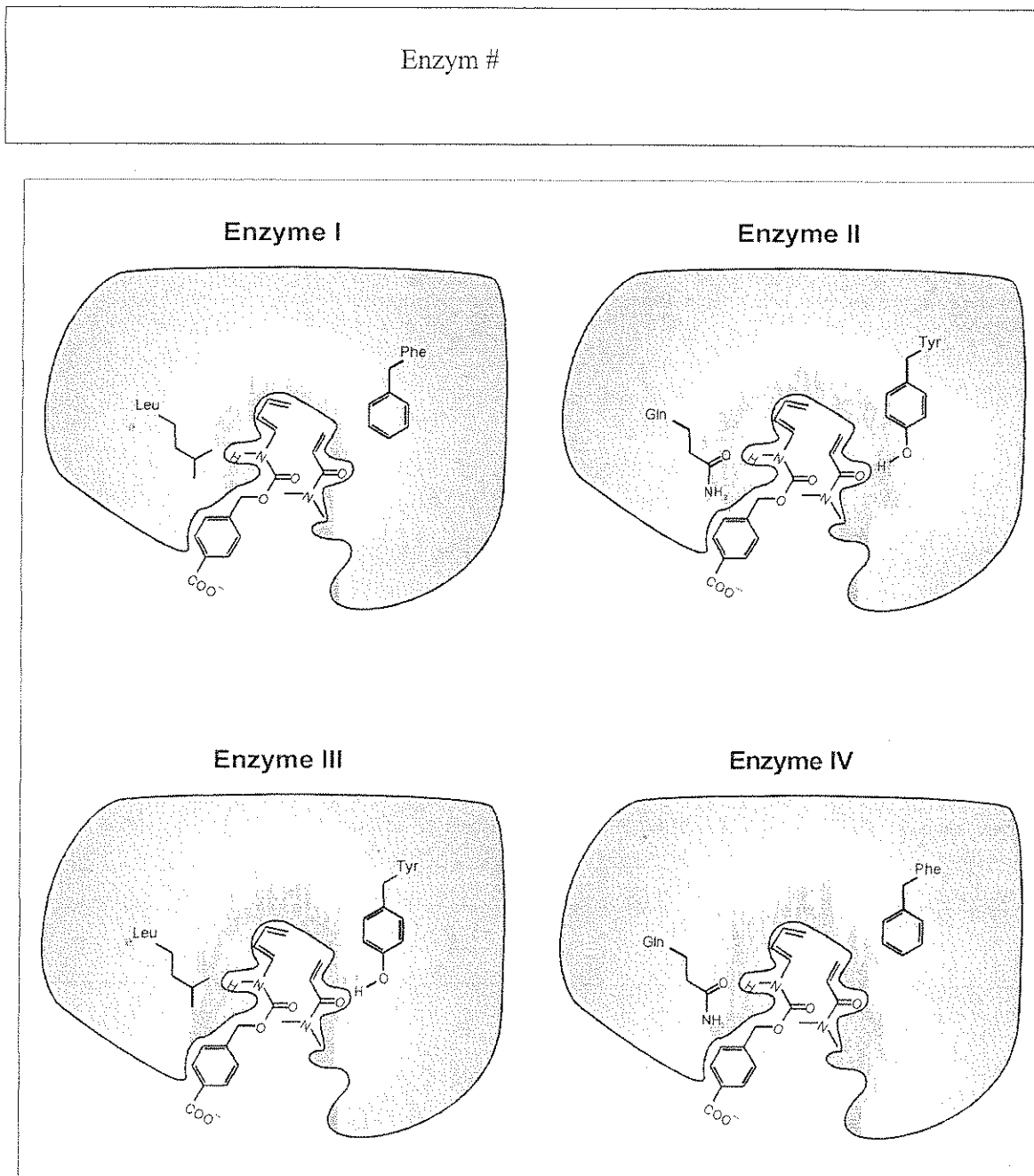
Sandt **Falsk**

Navn:

Code: DNK

e. En lusket person fremstillede modificerede udgaver (enzym I, II, III, IV som vist nedenunder) af det kunstige enzym med forskellige katalytiske egenskaber. Kun to aminosyrer er ændret på de forskellige enzymer, som angivet. Antag at enzymets funktionelle grupper, der er vist, befinder sig tæt på de matchende fragmenter af reaktanterne, når transition state dannes i det aktive site.

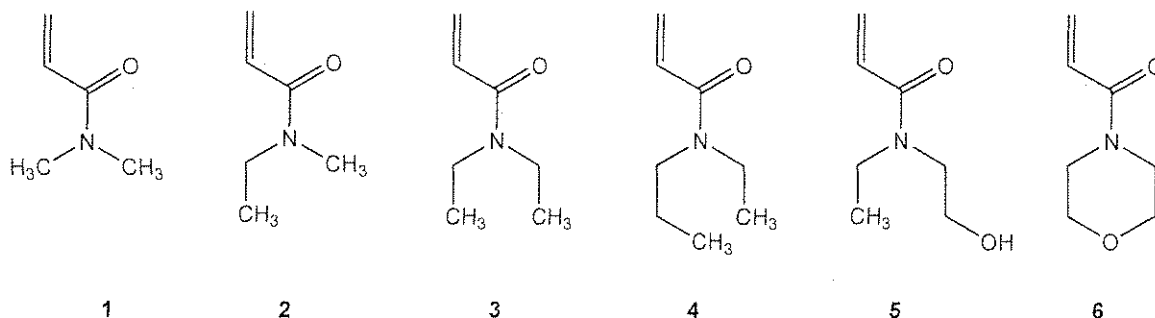
Af disse fire enzymer, hvilket ville give den største hastighedsforøgelse af Diels-Alder reaktionen?



Navn:

Code: DNK.

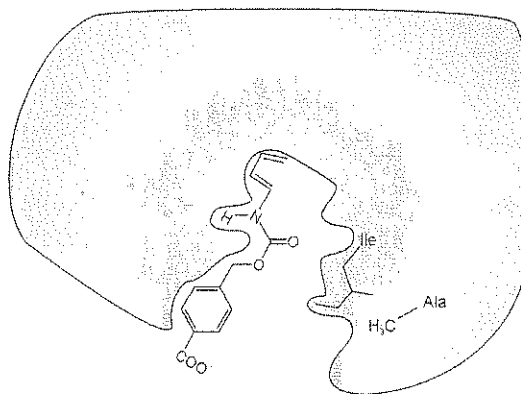
f. Substratspecificiteten af de kunstige enzymer **V** og **VI** (se nedenunder) blev undersøgt med dienophilreaktanterne **1-6**, som også er vist nedenunder.



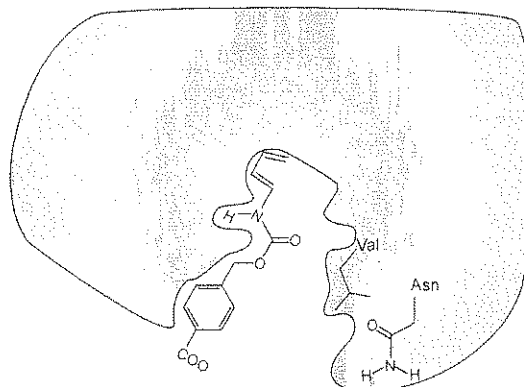
Dienophil #1 reagerede hurtigst i reaktionen, der blev katalyseret af **enzym V**. Det kunstige **enzym VI**, katalyserede dog reaktionen bedst med en anden dienophil. Af de seks dienophiler vist ovenover, hvilken vil så reagere hurtigst i Diels-Alder reaktionen katalyseret af **enzym VI**?

Dienophil #

Enzyme V



Enzyme VI

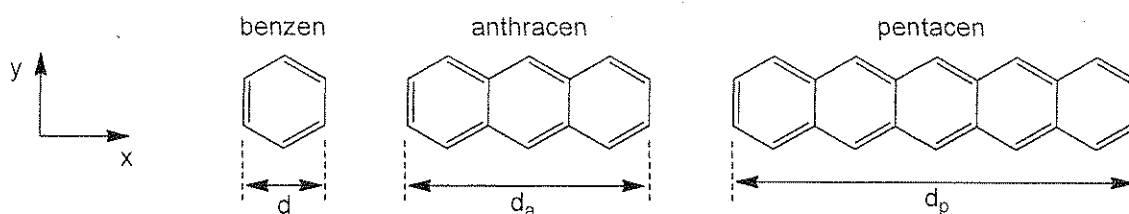


Opgave 8

8,3% af det totale

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Opgave 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8,3%

Polycykliske aromatiske hydrocarbons (PAHer) er forurenende i atmosfæren, men findes også i organiske lysdioder og i stor stil i det interstellare rum. Denne opgave handler om de såkaldte lineære PAHer, altså molekyler, der kun er én benzenring høje, men har forskellig længde. Nærmere bestemt skal vi beskæftige os med benzen, anthracen og pentacen, som vist nedenfor. Deres fysiske og kemiske egenskaber afhænger af i hvor høj grad π elektronerne er delokaliseret.



a. Længden af en benzenring er $d = 240$ pm. Brug denne information til at estimere længden (i x -retningen) af henholdsvis anthracen og pentacen, altså d_a og d_p .

For anthracen, $d_a =$

For pentacen, $d_p =$

b. Nu antager vi at alle π -elektronerne i PAHerne er frie partikler i en to-dimensionel, rektangulær box i x - y planet.

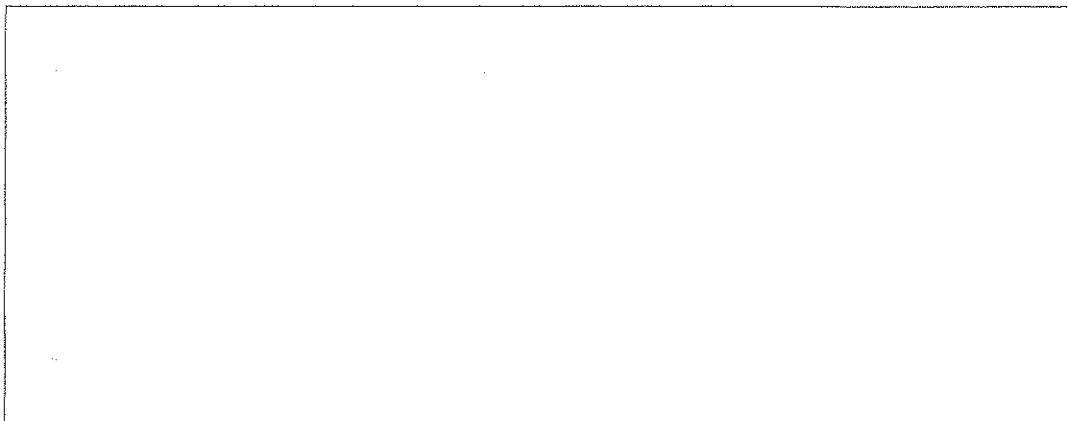
For elektroner i en to-dimensionel rektangulær boks i x - y planet, er de kvantiserede energiniveauer givet ved

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

hvor n_x og n_y er kvantetallet i henholdsvis x - og y -retningen og har en heltallig værdi mellem 1 og ∞ , h er Plancks konstant, m_e er elektronens masse og L_x and L_y er længde og højde af boksen.

I denne opgave skal du regne på π -elektronerne i de givne PAHer som partikler i en to-dimensionel box. Antag, at kvantetallene n_x og n_y er **uafhængige af hinanden**.

i. Antag yderligere, at for benzen er både længde og højde ens og lig d . De andre molekyler er tilsvarende d høje. Udregn nu en generel formel for de kvantiserede energiniveauer for lineære PAHer, der kun er en funktion af kvantetallene n_x og n_y , længden d , antallet af sammensatte ringe w , og de fundamentelle konstanter h og m_e .



ii. Nedenfor er vist et kvalitativt energidiagram for pentacen. Her er vist i hvilken (energimæssig) rækkefølge energiniveauerne kommer, og altså hvilken kombination af kvantetallene n_x og n_y , der giver hvilket niveau. Vi har kun medtaget de besatte niveauer (naturligvis besat af π -elektroner) samt det laveste ubesatte niveau. Elektroner med modsat spin er repræsenteret ved pile, der peger hhv. op og ned. Hvert niveau er "navngivet" med sit kvantetal-par $(n_x; n_y)$.

Pentacen:

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Navn:

Code: DNK

Energiniiveaudiagrammet for anthracen er vist nedenfor. Bemærk at nogle af niveauerne kan have samme energi. Udfyld nu energiniiveaudiagrammet med det rigtige antal "op"- og "ned"-pile, der repræsenterer π elektronerne i anthracen. Udfyld desuden parenteserne til højre for energiniiveauerne med det rette sæt kvantetal $(n_x; n_y)$. Det er vigtigt at du udfylder for både alle besatte energiniiveauer samt det laveste ubesatte niveau.

Anthracen:

— (;)

— (;) — (;)

— (;)

— (;)

— (;)

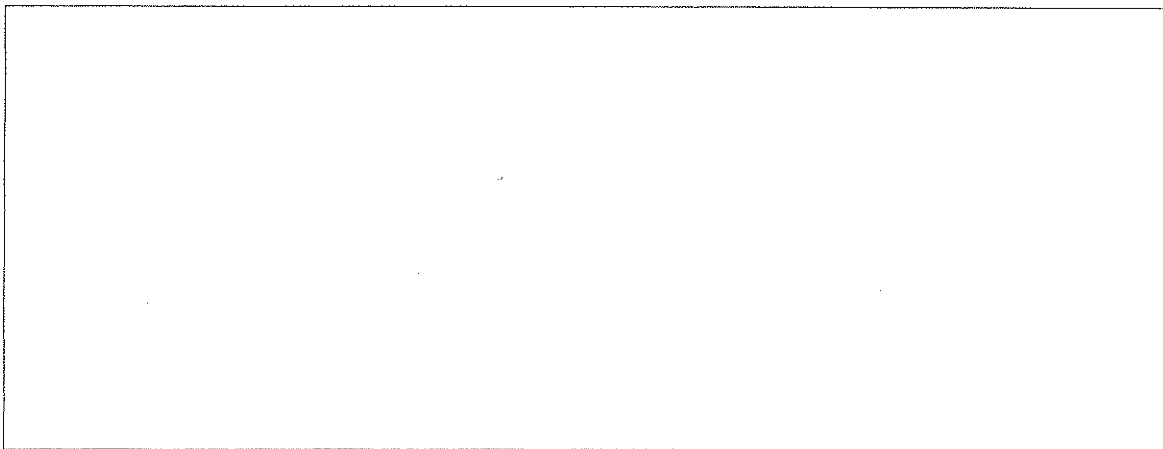
— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

iii. Brug nu denne model til at lave et energiniiveaudiagram for benzen og udfyld det med rette kombination af kvantetal og π elektroner, jævnfør ovenfor. Det er vigtigt at du har både alle besatte niveauer med og det laveste ubesatte niveau. Denne model (partikel i en to-dimensionel box) giver ikke nødvendigvis samme energiniiveauer, som andre modeller.



Navn:

Code: DNK

iv. Ofte er der en omvendt sammenhæng mellem reaktiviteten af PAHer og størrelsen på energiforskellen, ΔE , mellem det højest besatte energiniveau og det laveste ubesatte energiniveau. Udregn energiforskellen ΔE (i Joule) mellem det højeste besatte niveau og det laveste ubesatte niveau for benzen, anthracen og pentacen. Brug dit svar fra del ii) og iii) for hhv. anthracen og benzen. Hvis du ikke har regnet de opgaver, kan du bruge (2; 2) for det højeste besatte niveau i begge molekyler og (3; 2) for det laveste ubesatte niveau (disse er ikke nødvendigvis de rigtige værdier).

ΔE for benzen:

ΔE for anthracen:

ΔE for pentacen:

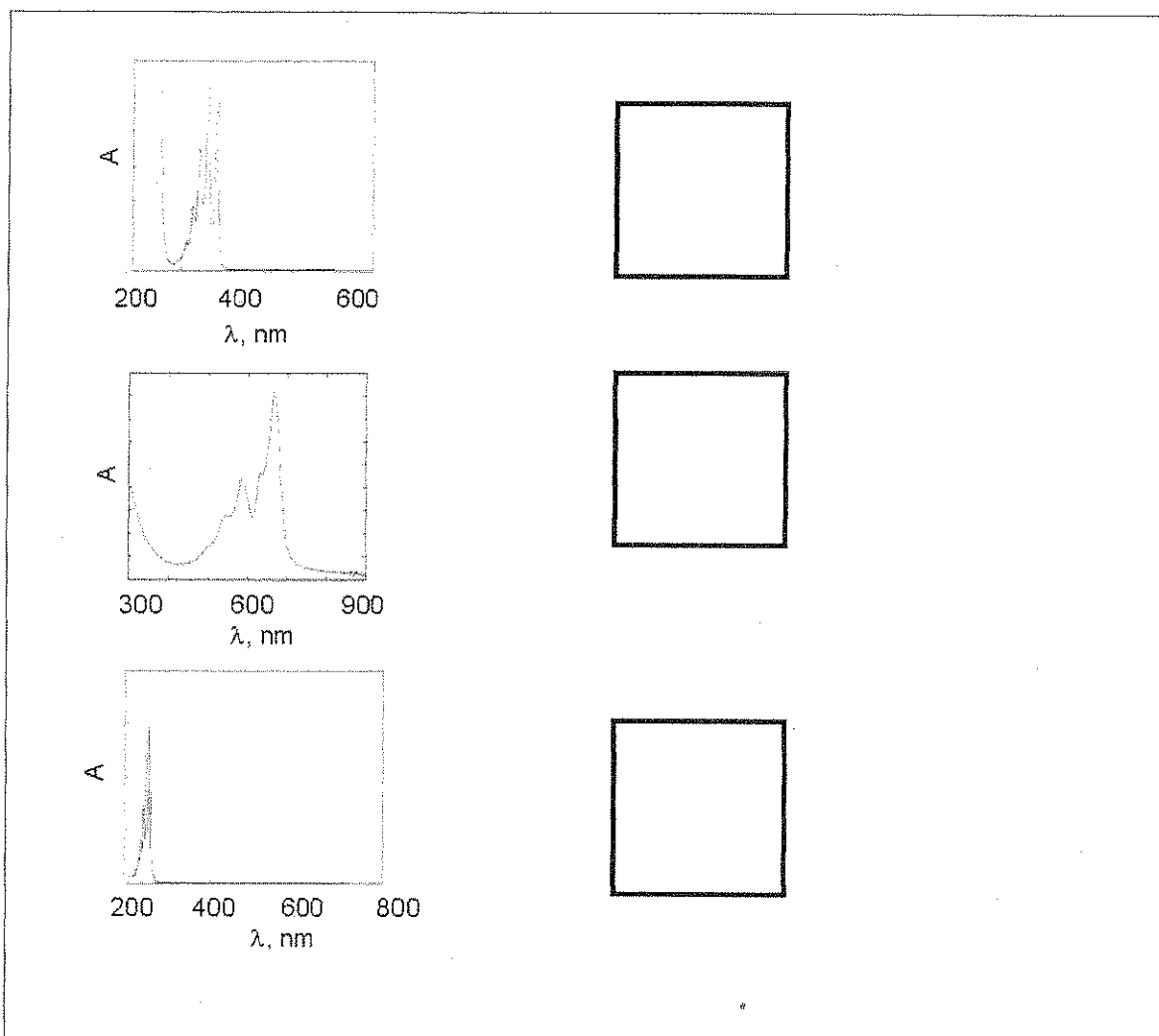
Navn:

Code: DNK

Rangér benzen (**B**), anthracen (**A**) og pentacen (**P**) fra mindst reaktiv (venstre) til mest reaktiv (højre) ved at skrive de tildelte bogstaver ind i boksen nedenunder.

Mindst reaktiv -----> Mest reaktiv

v. Elektroniske absorptionsspektre (molær absorption som funktion af bølglængde) for benzen (**B**), anthracen (**A**) og pentacen (**P**) er vist nedenfor. Baseret på en kvalitativ forståelse for particle-in-the-box-modellen skal du nu markere (ved brug af bogstaverne fra opgave **iv**), hvilket spektrum, der hører til hvilket molekyle. Skriv det tilsvarende bogstav i boksen til højre for spektret.

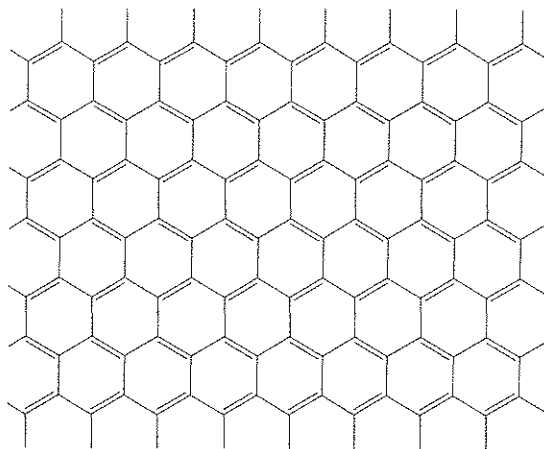


c. Graphen er et to-dimensionelt molekyle, der består af ét lag carbonatomer, der sidder sammen i hexagoner, som vist nedenfor. Man kan anse det for at være et ekstremt tilfælde af PAHer, der bare er nærmest uendeligt i de to dimensioner. Nobelprisen i kemi fysik i 2010 blev givet til Andrei Geim og Konstantin Novoselov for banebrydende eksperimenter med graphen.

Navn:

Code: DNK.

Du skal nu regne lidt på et stykke graphen med dimensionerne $L_x=25$ nm og $L_y=25$ nm. Et stykke af det er vist nedenfor.



i. Arealet af én 6-carbon hexagonal-byggeblok er ~ 52400 pm². Udregn antallet af π -elektroner i et (25 nm \times 25 nm) graphen-stykke.

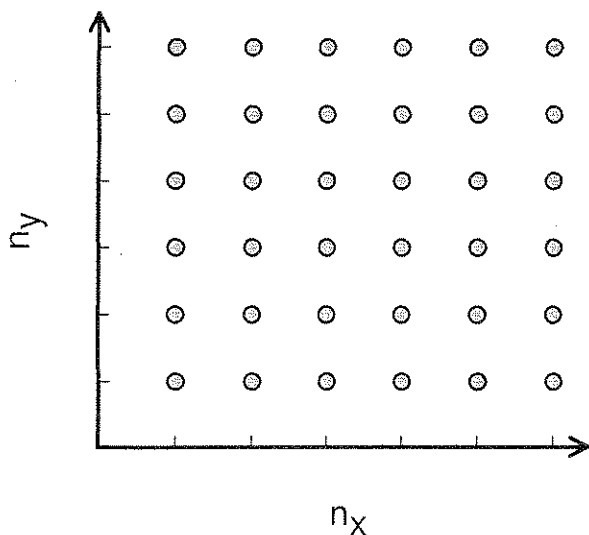
Navn:

Code: DNK.

ii. Vi kan nu antage, at π elektronerne i graphen er frie elektroner i en to-dimensionel box, i lighed med tidligere.

I systemer med mange elektroner er det svært at definere det højest besatte energiniveau. I stedet er der en række energiniveauer med næsten samme energi, og over dem ligger en række tomme energiniveauer. Denne gruppe af højest besatte niveauer kaldes Fermi niveauet. Fermi niveauet i graphen består af en kombination af n_x og n_y kvantetal. Du skal her bestemme energien af Fermi niveauet i et $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ stykke graphen relativt til det laveste niveau. Det laveste besatte niveau har selvfølgelig ikke energien nul, men det er ret lavt og kan antages at være nul her.

For at løse denne opgave kan det være snedigt at repræsentere $(n_x; n_y)$ kvantetalsparrene i et 2-D gitter (vist nedenfor) og overveje i hvilken rækkefølge energiniveauerne fyldes op med elektroner. Brug dit svar fra (i) til antallet af elektroner. Har du ikke regnet den kan du antage, at du har 1000 elektroner (dette er ikke nødvendigvis den rigtige værdi).



Navn:

Code: DNK

iii. Konduktiviteten af graphen-lignende materialer har en omvendt sammenhæng med energiforskellen mellem det højeste besatte energiniveau og det laveste ubesatte energiniveau. Brug dine tænke-egenskaber og forståelse for π elektroner i PAHer (herunder graphen) til at forudsige om konduktiviteten af et $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ graphen-stykke er mindre, sammenlignelig med, eller større end konduktiviteten af et $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ graphen-stykke (man har faktisk lavet et, der er så stort), ved samme temperatur. Sæt ring om det rigtige svar:

mindre	samme	større
--------	-------	--------