

Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

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

Nama:

Kode: IDN

Instruksi

- Tuliskan nama dan kode anda pada setiap halaman.
- Ujian ini terdiri dari **8** soal berikut Tabel Periodik berjumlah **49** halaman.
- Anda mempunyai waktu 5 jam untuk menyelesaikan soal ujian ini. **Mulailah** hanya pada saat tanda **START** diberitahukan.
- Gunakan pena dan kalkulator yang disediakan.
- Semua hasil harus ditulis dalam kotak yang tersedia, jika ditulis pada tempat yang tidak seharusnya, tidak akan mendapat nilai. Gunakan halaman kosong di belakang kertas soal sebagai kertas buram.
- Tuliskan perhitungan yang relevan pada kotak yang disediakan. Anda akan mendapat nilai sempurna untuk jawaban yang dilengkapi dengan perhitungan yang relevan.
- Jika anda selesai mengerjakan ujian ini, masukkan kertas ujian ke dalam amplop yang disediakan, jangan menyegel amplop itu. *Do not seal the envelope.*
- Anda harus **berhenti** bekerja ketika tanda **STOP** diberikan.
- Jangan meninggalkan kursi tempat anda bekerja sebelum diizinkan pengawas.
- Soal ujian versi bahasa Inggris tersedia hanya untuk klarifikasi.

Tetapan fisik, rumus dan persamaan

Tetapan Avogadro, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Tetapan Boltzmann, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Tetapan gas Universal, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Kecepatan cahaya, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Tetapan Planck, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Massa elektron, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Tekanan standar, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Tekanan Atmosfer, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Skala nol Celsius, 273.15 K

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

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

Persamaan suatu lingkaran, $x^2 + y^2 = r^2$

Luas suatu lingkaran, πr^2

Keliling lingkaran, $2\pi r$

Volume bola, $4\pi r^3/3$

Luas bola, $4\pi r^2$

Hukum difraksi Bragg: $\sin \theta = n\lambda/2d$

Nama:

Kode: IDN

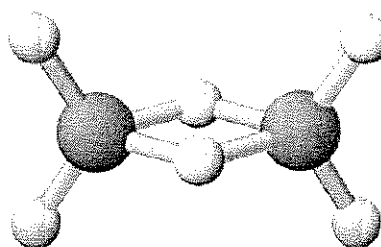
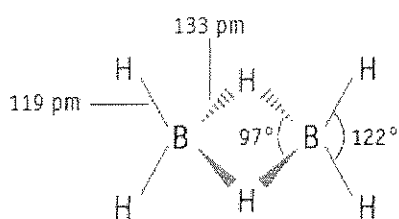
SOAL 1

7.5% dari total

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Soal 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

a. Boron Hidrida dan senyawa Boron lainnya

Kimia Boron hidrida pertama kali dikembangkan oleh Alfred Stock (1876-1946). Lebih dari 20 molekul boron hidrida netral dengan rumus umum B_xH_y telah dikarakterisasi. Boron hidrida yang sederhana adalah diboran, B_2H_6 .



i. Dari data di bawah ini, tentukan rumus **molekul** boron hidrida **A** dan **B**.

Zat	wujud (25 °C, 1 bar)	Persen massa Boron	Massa molar (g/mol)
A	Cair	83.1	65.1
B	Padat	88.5	122.2

A = _____

B = _____

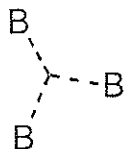
Nama:

Kode: IDN

ii. William Lipscomb menerima hadiah Nobel dalam bidang kimia pada tahun 1976 untuk “Studi struktur boron hidrida menyelesaikan masalah ikatan kimia.” Lipscomb menyadari bahwa, *pada semua boron hidrida, masing-masing atom B mempunyai ikatan 2-elektron normal paling tidak pada satu atom H (B–H)*. Tetapi, berbagai ikatan tambahan lain dapat terbentuk dan beliau mengembangkan skema untuk menjelaskan struktur suatu borane menggunakan penomoran *styx* yaitu:

s = jumlah jembatan B–H–B dalam molekul

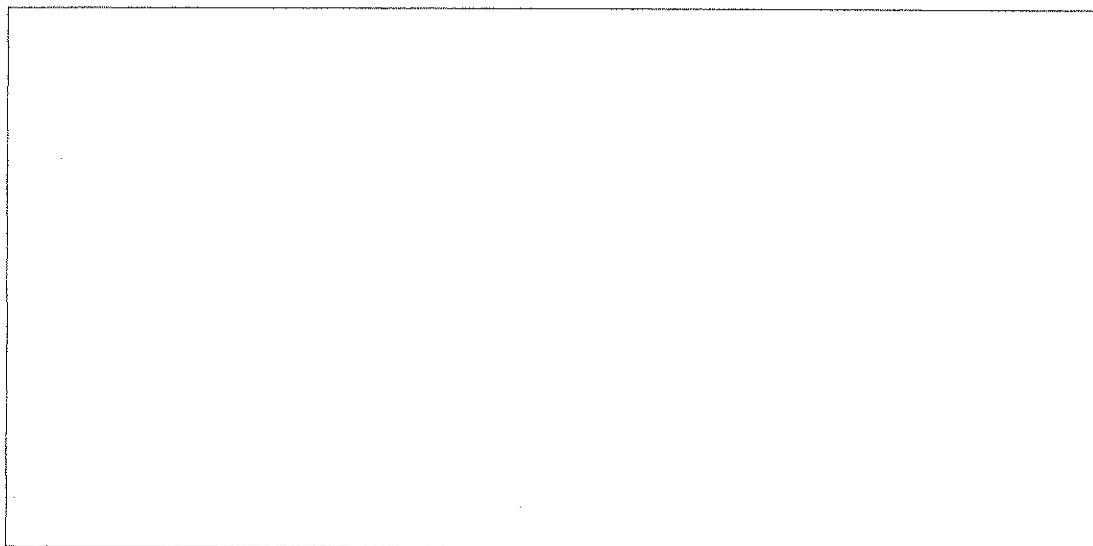
t = jumlah ikatan pusat-3 BBB dalam molekul



y = jumlah ikatan pusat-dua B–B dalam molekul

x = jumlah gugus BH₂ dalam molekul

Penomoran *styx* untuk B₂H₆ adalah 2002. Gambarkan struktur tetraborane, B₄H₁₀, dengan penomoran *styx* 4012.

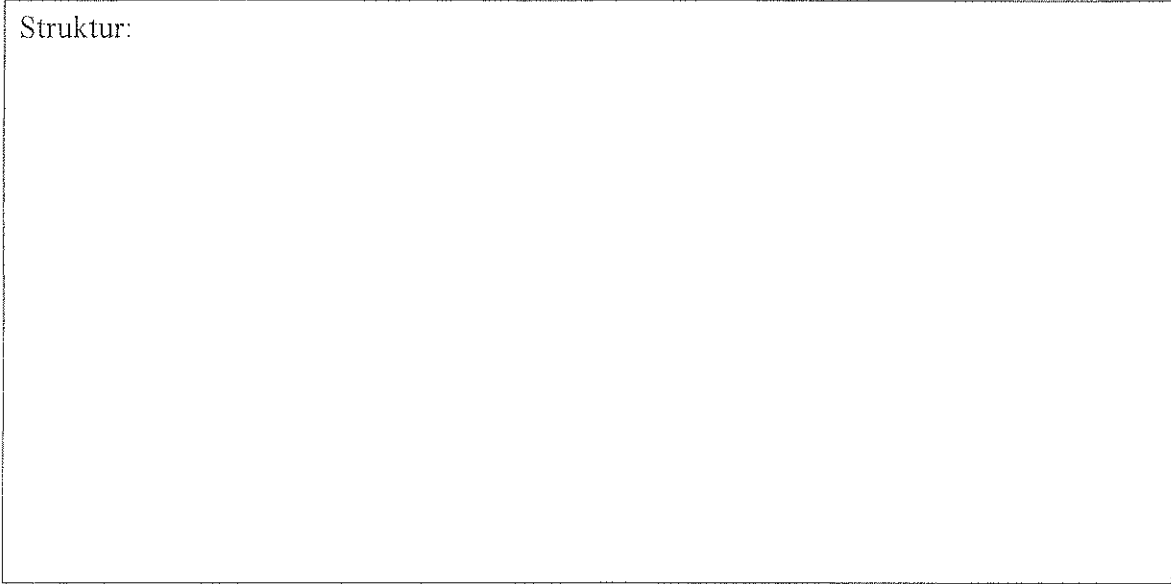


Nama:

Kode: IDN

iii. Senyawa berbasis boron terdiri dari boron, karbon, klorin, dan oksigen (B_4CCl_6O). Pengukuran spektrum menunjukkan bahwa molekul tersebut memiliki dua tipe atom B yang memiliki geometri tetrahedral dan trigonal planar dengan rasio masing-masing 1:3. Spektrum tersebut konsisten juga dengan adanya ikatan rangkap tiga CO. Gambarkan struktur molekul B_4CCl_6O tersebut.

Struktur:



Nama:

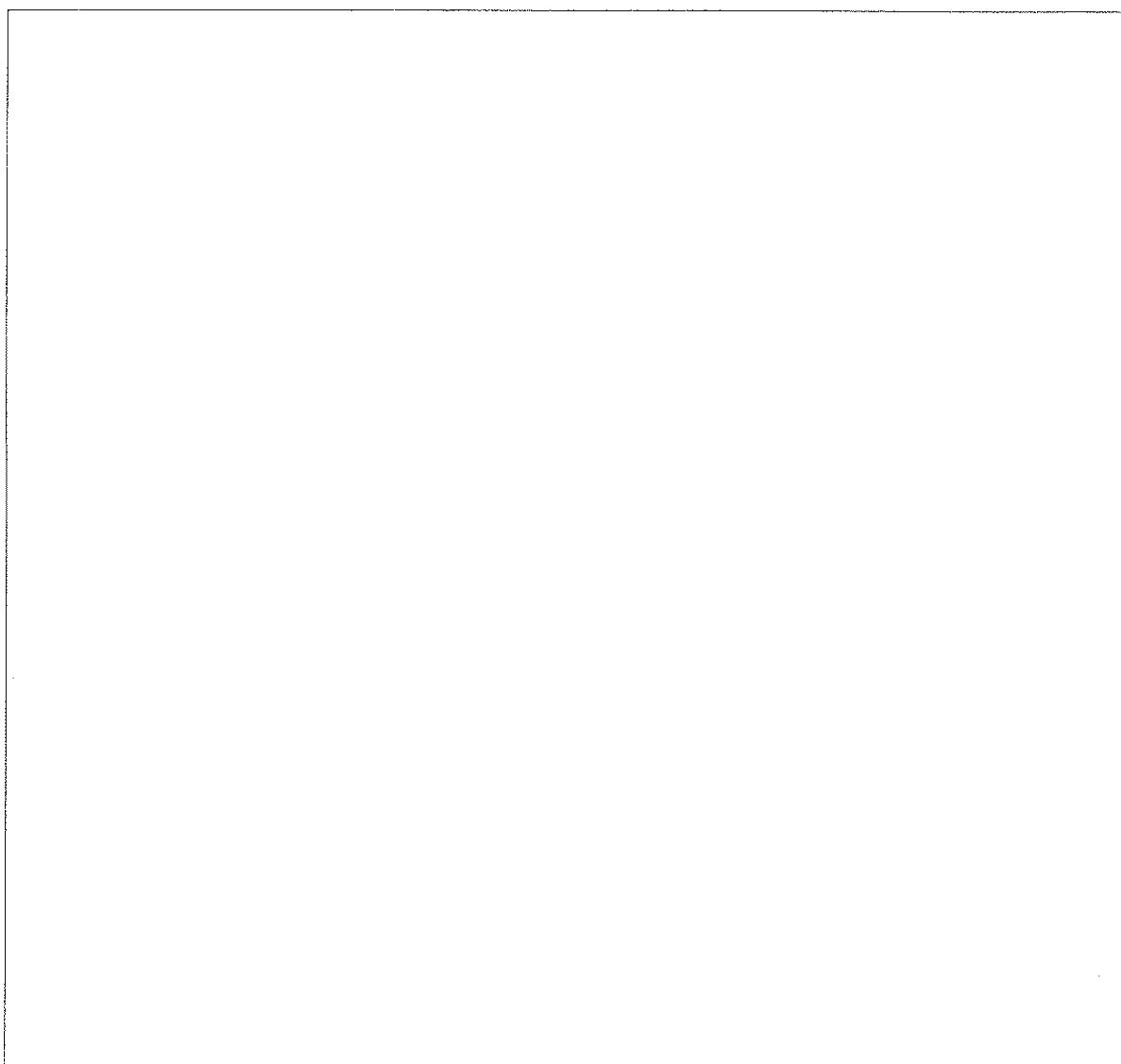
Kode: IDN

b. Termokimia Senyawa Boron

Hitung entalpi disosiasi ikatan tunggal B-B dalam $B_2Cl_4(g)$ dengan menggunakan data berikut :

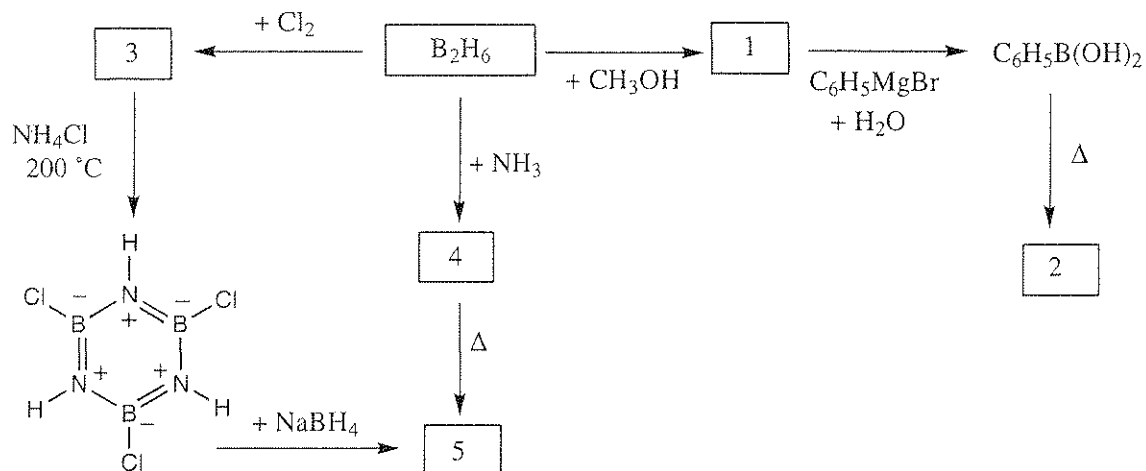
Ikatan	Entalpi disosiasi ikatan (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Senyawa	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489



c. Kimia Diboran

Gambarkan struktur masing-masing senyawa boron sesuai dengan nomor yang tertera pada skema di bawah ini. Setiap nomor menunjukkan senyawa yang mengandung boron.



CATATAN:

- Titik didih senyawa nomor 5 adalah $55\text{ }^\circ C$.
- Reagen yang digunakan pada semua reaksi berlebihan.
- Penurunan titik beku untuk 0.312 g senyawa nomor 2 dalam 25.0 g benzena adalah $0.205\text{ }^\circ C$. Tetapan penurunan titik beku untuk benzena adalah $5.12\text{ }^\circ C/molal$

Nama:

Kode: IDN

Nomor	Gambar Struktur Molekul Senyawa
1	
2	
3	
4	
5	

SOAL 2

7.8% dari total

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Soal 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

Senyawa Platinum(II), Isomer, dan efek *Trans*.

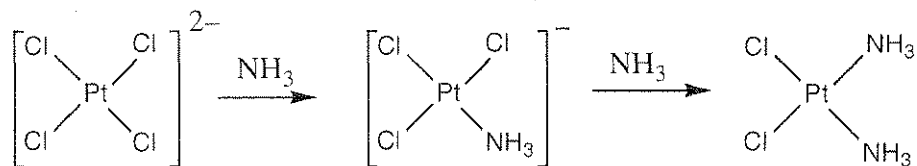
Platinum dan logam golongan 10 lainnya membentuk kompleks segi empat datar dan mekanisme reaksinya telah dipelajari secara mendalam. Contohnya, telah diketahui bahwa reaksi substitusi kompleks berlangsung dengan mempertahankan atau retensi stereokimianya.



Juga diketahui bahwa laju substitusi ligan X oleh Y bergantung pada ligan yang ada pada posisi *trans* terhadap X, yaitu pada ligan T. Ini dikenal sebagai *efek trans*. Jika T adalah satu molekul atau ion yang ada dalam daftar berikut, laju reaksi substitusi pada posisi *trans* menurun dari kiri ke kanan.



Pembuatan *cis*- dan *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ bergantung pada efek *trans*. Pembuatan isomer *cis*, yang merupakan bahan kemoterapi kanker yang sering disebut sebagai cisplatin, melibatkan reaksi K₂PtCl₄ dengan ammonia.



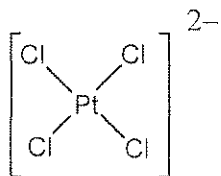
Nama:

Kode: IDN

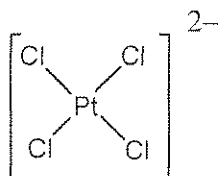
i. Gambarkan semua stereoisomer yang mungkin untuk senyawa platinum(II) dengan struktur segiempat datar yang memiliki rumus kimia $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (dengan py = pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

ii. Tuliskan skema reaksi termasuk pereaksi antara (*intermediates*), jika ada, untuk menunjukkan pembuatan $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ dalam larutan aqueous menggunakan reagen PtCl_4^{2-} , NH_3 , dan NO_2^- . Reaksi-reaksi tersebut dikontrol secara kinetika dengan efek *trans*.

cis-isomer:

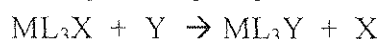


trans-isomer:



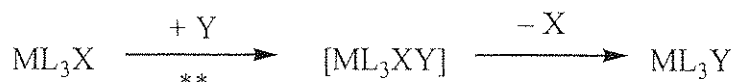
b. Studi Kinetika reaksi Substitusi kompleks Segi empat datar

Substitusi ligan X oleh Y pada kompleks segiempat datar

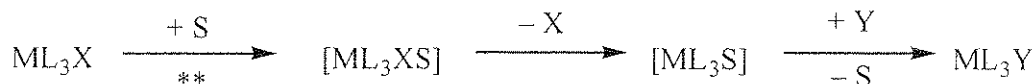


dapat terjadi melalui salah satu atau dua cara berikut:

- *Substitusi langsung*: Ligan Y yang datang menyerang logam pusat membentuk kompleks koordinasi lima, kemudian secara cepat melepaskan ligan X menghasilkan produk ML_3Y .

** = tahap penentu laju, Tetapan laju = k_Y

- *Substitusi dibantu pelarut*: Suatu molekul pelarut S menempel pada logam pusat membentuk ML_3XS , kemudian melepaskan X menghasilkan ML_3S . Secepatnya Y menggantikan S membentuk ML_3Y .

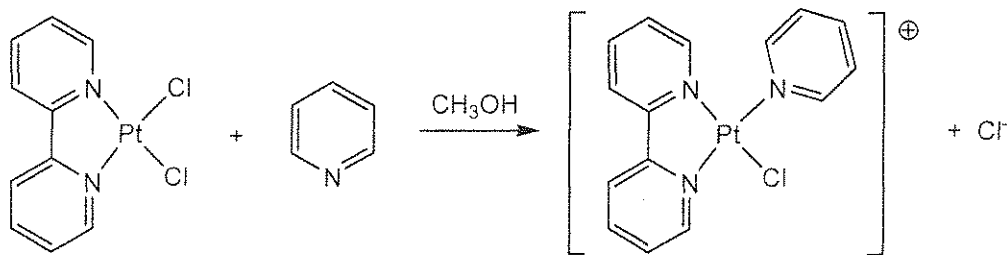
** = tahap penentu laju, Tetapan laju = k_S

Hukum laju keseluruhan untuk reaksi substitusi ini adalah

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

Ketika $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, maka $\text{Laju} = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Nilai k_S dan k_Y bergantung pada pereaksi dan pelarut yang terlibat. Salah satu contoh adalah reaksi pertukaran ligan Cl^- pada kompleks platinum(II) segi empat datar, ML_2X_2 , oleh piridin($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Skema ML_3X dapat diaplikasikan pada ML_2X_2 .)



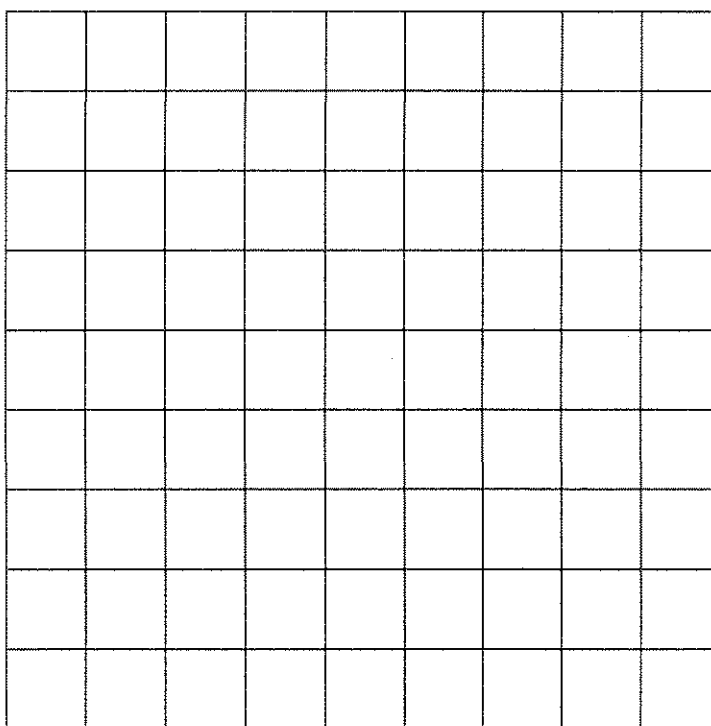
Data untuk reaksi pada 25 °C dalam methanol dimana $[\text{pyridine}] \gg$ konsentrasi kompleks platinum diberikan dalam Tabel di bawah ini.

Nama:

Kode: IDN

Konsentrasi pyridine (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

i. Hitung nilai k_s dan k_Y . Berikan satuan yang tepat untuk masing-masing tetapan
A grid is given if you wish to use it.

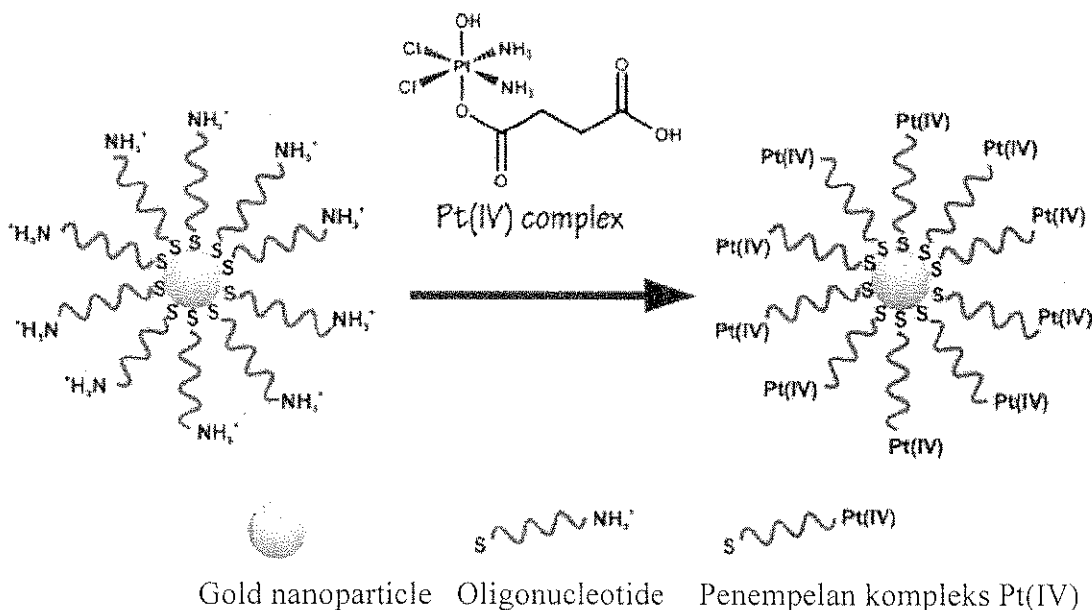


ii. Jika [pyridine] = 0.10 mol/L, pernyataan mana yang benar? (Beri tanda pada kotak di samping jawaban yang benar)

<input type="checkbox"/>	Sebagian besar produk pyridine diperoleh melalui jalur substitusi yang dibantu pelarut (k_s).
<input type="checkbox"/>	Sebagian besar produk pyridine diperoleh melalui jalur substitusi langsung (k_Y).
<input type="checkbox"/>	Jumlah produk seimbang diperoleh melalui dua cara tersebut.
<input type="checkbox"/>	Tidak ada kesimpulan yang berkaitan dengan jumlah produk relatif yang diperoleh dengan dua cara tersebut.

c. Agen kemoterapi

Dalam rangka membuat target cisplatin pada sel kanker yang lebih baik, Kelompok Professor Lippard di MIT menempelkan kompleks platinum(IV) pada oligonucleotida yang terikat pada emas nanopartikel (*gold nanoparticles*).



Percobaan menggunakan *gold nanoparticles* dengan diameter 13 nm. Pada setiap nanopartikel ditempelkan 90 gugus oligonucleotide, dengan 98% gugus tersebut terikat pada kompleks Pt(IV). Asumsikan wadah reaksi yang digunakan untuk percobaan sel kanker dengan nanopartikel Pt(IV) memiliki volume 1.0 mL dan konsentrasi Pt dalam larutan adalah 1.0×10^{-6} M. **Hitung massa gold dan massa platinum yang digunakan dalam percobaan tersebut.** (Densitas gold adalah 19.3 g/cm^3)

Nama:

Kode: IDN

Massa platinum

Massa gold

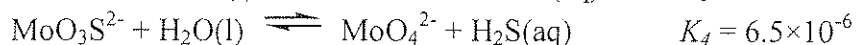
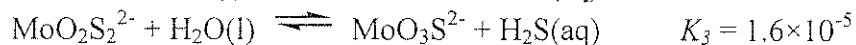
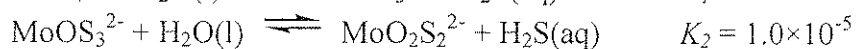
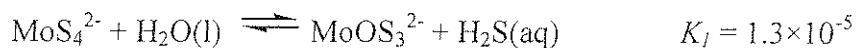
SOAL 3

7.5 % dari Total

a	b	c-i	c-ii	Soal 3	
4	12	6	12	34	7.5%

Ion Thiomolybdate adalah turunan dari ion molybdate, MoO_4^{2-} , dengan menggantikan atom oksigen oleh atom belerang (sulfur). Secara alamiah, ion thiomolybdate ditemukan di perairan dalam seperti laut hitam (*Black Sea*), dimana reduksi sulfat secara biologi menghasilkan H_2S . Transformasi molybdate menjadi thiomolybdate cenderung secara cepat melepaskan Mo terlarut dari air laut menjadi sedimen, sehingga menurunkan kadar Mo di lautan, yang merupakan unsur esensial untuk kehidupan di laut.

Persamaan reaksi berikut mengontrol konsentrasi relatif ion molybdate dan thiomolybdate dalam larutan aqueous encer.



- a. Jika pada kesetimbangan suatu larutan mengandung MoO_4^{2-} sebanyak 1×10^{-7} M dan $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ sebanyak 1×10^{-6} M, berapa konsentrasi MoS_4^{2-} ?

Nama:

Kode: IDN

Larutan-larutan yang mengandung $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} dan MoS_4^{2-} menunjukkan puncak absorpsi pada panjang gelombang sinar tampak yaitu pada 395 dan 468 nm. Ion lainnya termasuk H_2S , dapat dianggap tidak menyerap pada panjang gelombang sinar tampak. Absorptivitas molar (ϵ) pada dua panjang gelombang tersebut dirangkum pada tabel berikut:

	ϵ pada 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ pada 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. Suatu larutan *tidak* pada kesetimbangan, mengandung campuran MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} dan $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ dan tidak ada spesi lain yang mengandung Mo. Konsentrasi total semua spesi yang mengandung Mo adalah $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. Dalam sel absorpsi 10.0 cm, absorbansi larutan pada 468 nm adalah 0.365 dan pada 395 nm adalah 0.213. Hitung konsentrasi ketiga anion yang mengandung Mo dalam campuran itu.

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

MoOS_3^{2-} : _____

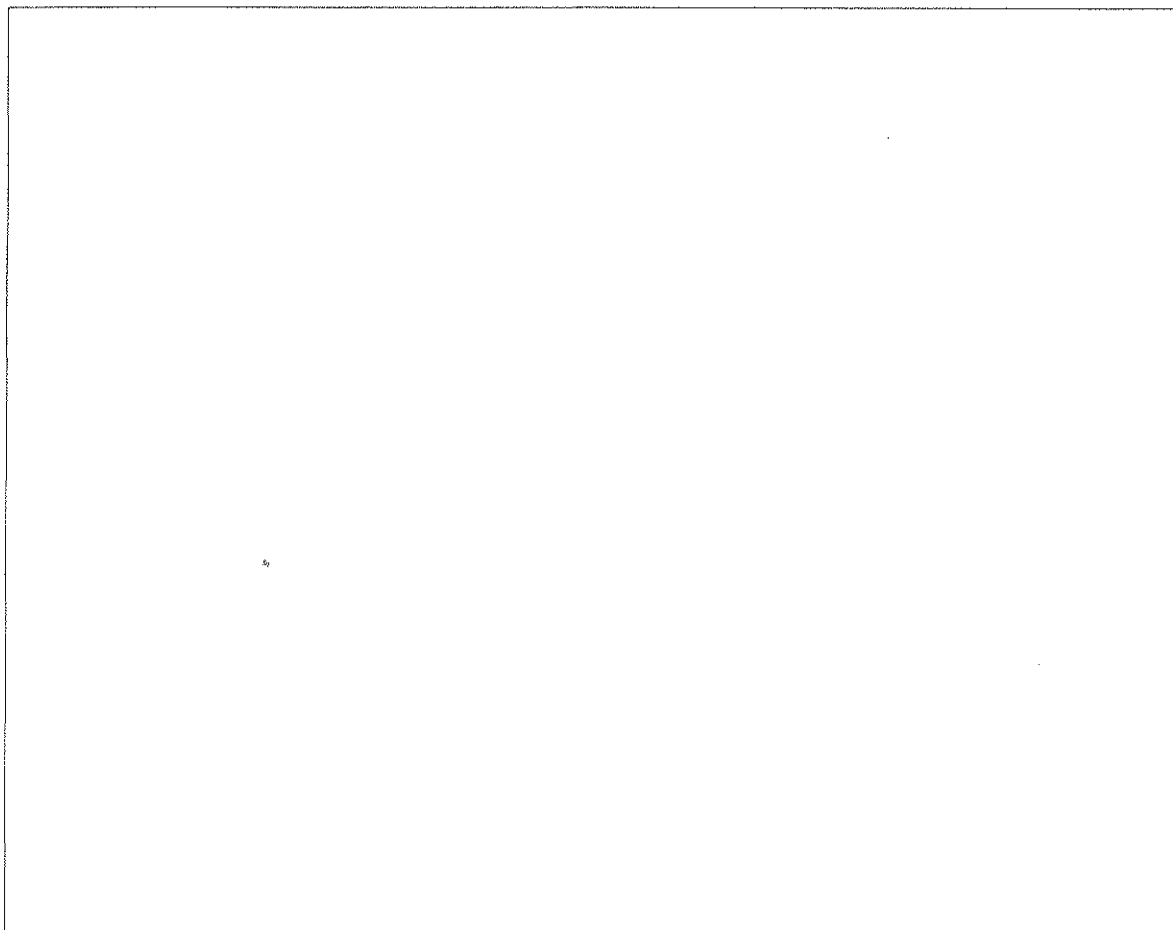
MoS_4^{2-} : _____

Nama:

Kode: IDN

c. Suatu larutan awalnya mengandung MoS_4^{2-} sebanyak 2.0×10^{-7} M terhidrolisis dalam sistem tertutup. Produk H_2S terakumulasi sampai tercapai kesetimbangan. Hitung konsentrasi $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ dan kelima anion yang mengandung Mo yaitu MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} dan MoS_4^{2-} pada kesetimbangan final. Abaikan kemungkinan H_2S terionisasi menjadi HS^- pada kondisi pH tertentu. (*One-third credit is given is given for writing the six independent equations that constrain the problem, and two-thirds credit is given for the correct concentrations.*)

i. Tuliskan keenam persamaan reaksi yang menentukan sistem tersebut.



Nama:

Kode: IDN

ii. Hitung keenam konsentrasi dengan pendekatan yang masuk akal, tuliskan jawaban anda menggunakan dua angka berarti (*two significant figures*).

H_2S _____	MoO_4^{2-} _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	MoOS_3^{2-} _____	MoS_4^{2-} _____

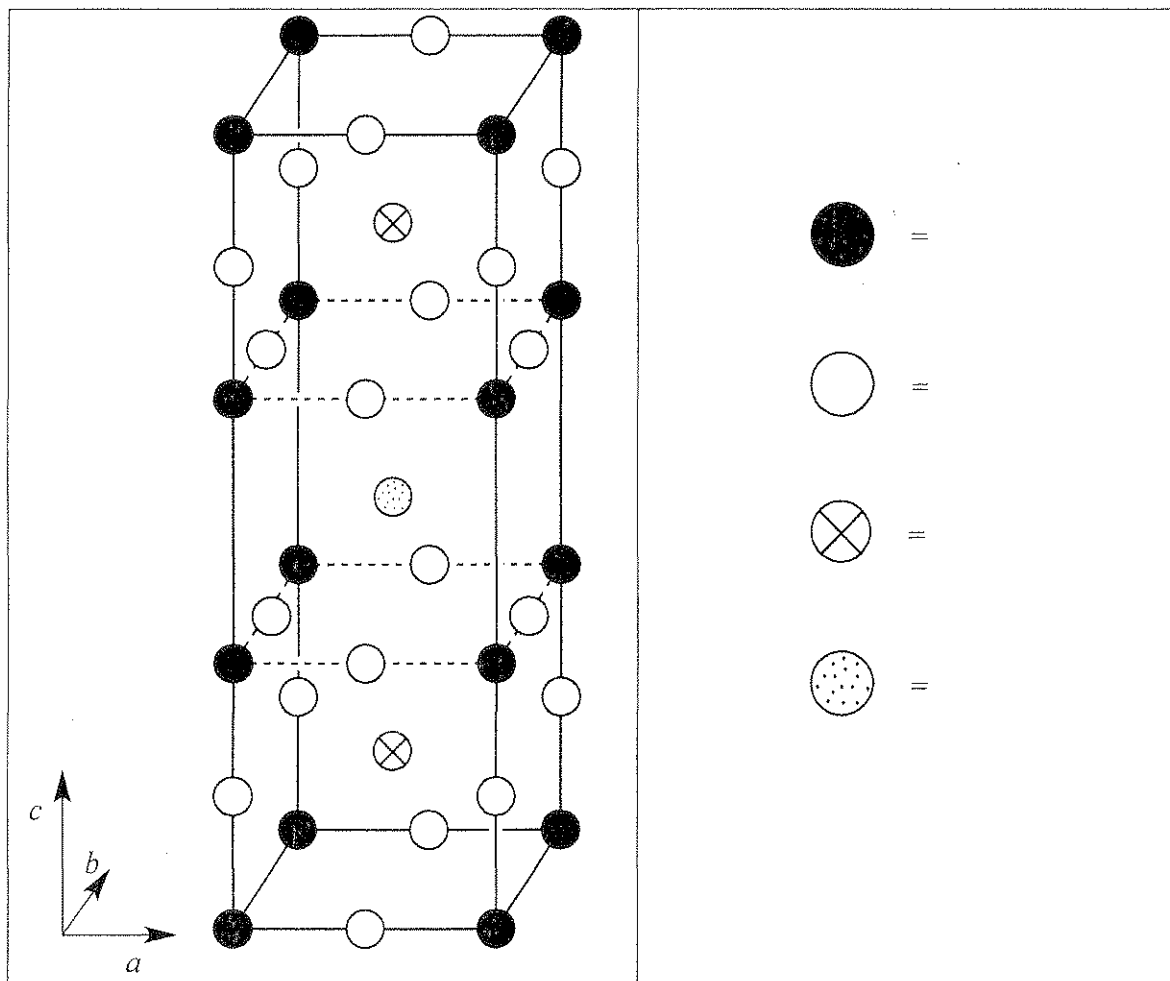
SOAL 4

7.8% dari Total

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Soal 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

Pada era 1980-an ditemukan kelompok material keramik yang menunjukkan superkonduktivitas pada temperatur tinggi sekitar 90 K. Satu material seperti itu mengandung yttrium, barium, copper dan oxygen dan disebut sebagai "YBCO". Komposisi nominalnya adalah $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, tetapi komposisi aktualnya bervariasi bergantung pada rumus kimia $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

a. Satu sel satuan struktur kristal YBCO ideal ditunjukkan pada Gambar di bawah ini. Tunjukkan lingkaran mana yang sesuai dengan simbol unsur dalam struktur tersebut.



Nama:

Kode: IDN

Struktur yang benar adalah orthorhombic ($a \neq b \neq c$), tetapi ini hampir sama dengan tetragonal, dengan $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Suatu sampel YBCO dengan $\delta = 0.25$ dianalisis menggunakan difraksi sinar-X dengan radiasi Cu $K\alpha$ ($\lambda = 154.2$ pm). Puncak sudut difraksi terendah diamati pada $2\theta = 7.450^\circ$. Assumsikan bahwa $a = b = (c/3)$, hitung nilai a dan c .

$a =$

$c =$

c. Hitung densitas sampel YBCO (dengan $\delta = 0.25$) dalam satuan g cm^{-3} . Jika anda tidak berhasil mendapatkan nilai a dan c dari bagian (b), gunakan nilai $a = 500$. pm, $c = 1500$. pm.

Densitas =

Nama:

Kode: IDN

d. Jika YBCO dilarutkan dalam HCl 1.0 M aqueous, teramati gelembung-gelembung gas yang menurut kromatografi gas adalah gas O_2 . Setelah didihkan selama 10 menit untuk menghilangkan gas terlarut, larutan itu direaksikan dengan larutan KI berlebih menghasilkan warna kuning kecoklatan. Larutan ini lalu dititrasi dengan larutan thiosulfate sampai titik akhir. Jika YBCO ditambahkan langsung pada larutan yang mengandung KI dan HCl 1.0 M di bawah atmosfer argon, larutan berubah menjadi kuning kecoklatan tanpa menghasilkan gelembung gas.

i. Tuliskan persamaan reaksi ion-ion yang setara untuk reaksi pelarutan padatan $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ dalam HCl aqueous yang menghasilkan gas O_2 .

ii. Tuliskan persamaan reaksi ion-ion yang setara untuk larutan dari soal (i) setelah oksigen terlarut dikeluarkan, bereaksi dengan larutan KI berlebih dalam asam.

Nama:

Kode: IDN

iii. Tuliskan persamaan reaksi ion-ion yang setara untuk reaksi ketika larutan dari soal (ii) dititrasi dengan thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Tuliskan persamaan reaksi ion-ion yang setara ketika padatan $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dilarutkan dalam HCl aqueous mengandung KI berlebih dalam atmosfer Argon.

Nama:

Kode: IDN

e. Disiapkan dua sampel identik dari YBCO dengan nilai δ yang belum diketahui. Sampel pertama dilarutkan dalam 5 mL HCl 1.0 M aqueous, mengeluarkan O_2 . Setelah dididihkan untuk menghilangkan gas, kemudian didinginkan dan ditambahkan 10 mL larutan KI 0.7 M dalam atmosfer Argon, lalu dititrasi dengan thiosulfate sampai titik akhir memerlukan 1.542×10^{-4} mol thiosulfate. Sampel kedua YBCO ditambahkan langsung pada 7 mL larutan KI 1.0 M dan HCl 0.7 M dalam atmosfer Argon; titrasi larutan ini sampai tercapai titik akhir, memerlukan 1.696×10^{-4} mol thiosulfate.

i. Hitung jumlah mol Cu dalam masing-masing sampel YBCO.

ii. Hitung nilai δ untuk masing-masing sampel YBCO.

$\delta =$

SOAL 5

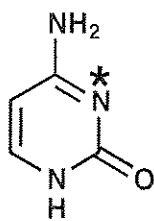
7.0% dari Total

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Soal 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

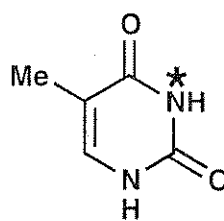
Deoxyribonucleic Acid (DNA) adalah salah satu molekul fundamental untuk kehidupan. Soal ini berhubungan dengan cara bagaimana struktur molekul DNA dapat dimodifikasi, baik secara alami maupun oleh bantuan manusia.

a. Perhatikan basa pirimidin, *cytosine* (C) dan *thymine* (T). Atom N-3 (diberi tanda *) pada kedua basa tersebut merupakan posisi nukleofilik yang umum dalam proses alkilasi untai DNA, sedangkan posisi lainnya tidak.

i. Pilih (lingkari) basa manakah, C atau T, yang memiliki atom N-3 lebih nukleofilik.



C



T

(i)

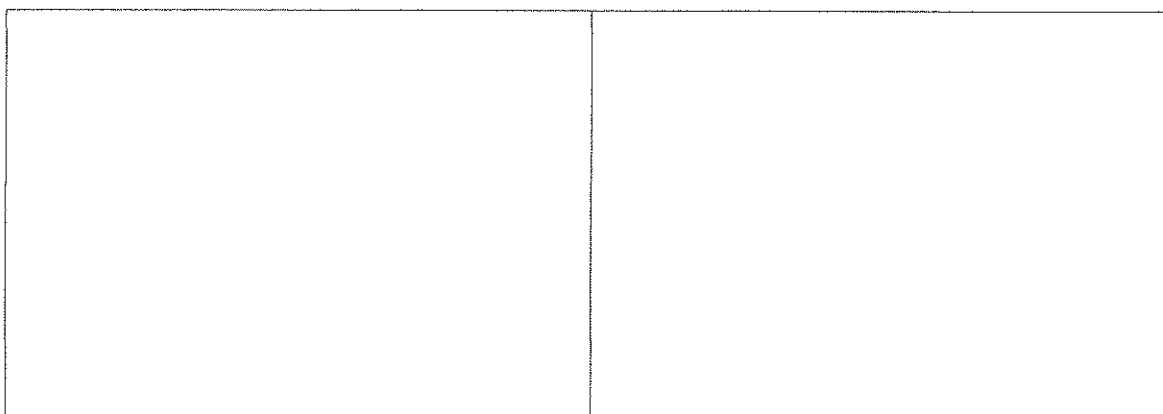
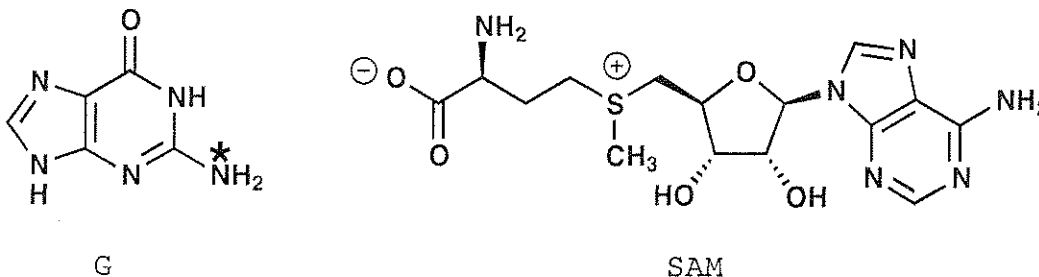
C

T

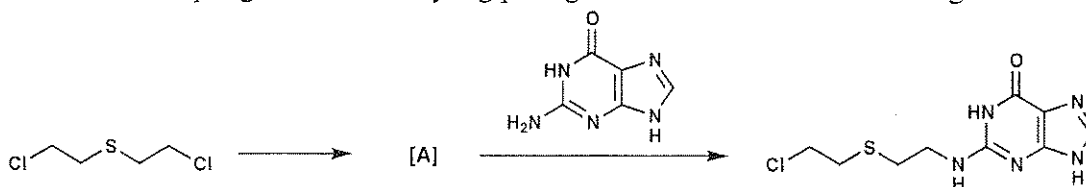
ii. Gambarkan dua struktur resonansi yang komplemen dengan molekul yang Anda pilih di atas untuk mendukung jawaban Anda. Tuliskan semua muatan formal *non-zero* pada atom-atom dalam struktur resonansi yang Anda gambarkan.

(ii)

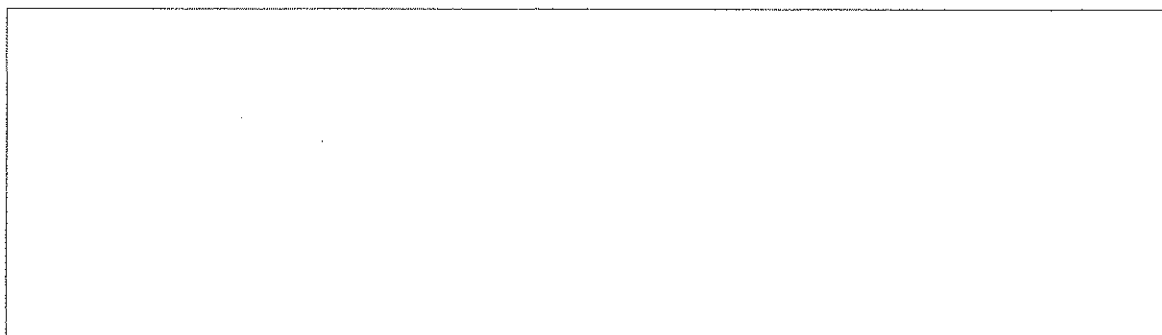
b. Salah satu modifikasi DNA yang umum di alam adalah metilasi pada posisi yang diberi tanda (*) dalam struktur *guanine* (G) oleh *S-adenosyl methionine* (SAM). **Gambarkan** struktur kedua produk reaksi antara *guanine* dengan SAM.



c. Salah satu zat pengalkilasi DNA yang paling awal dibuat manusia adalah gas *mustard*.

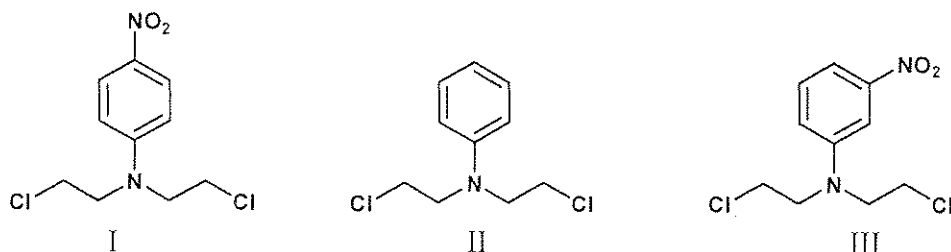


Gas *mustard* bekerja dengan cara pada awalnya melakukan reaksi intramolekul terlebih dahulu untuk membentuk intermediet A, yang kemudian secara langsung mengalkilasi DNA, menghasilkan produk asam nukleat seperti yang ditunjukkan pada persamaan reaksi di atas. **Gambarkan** struktur intermediet reaktif A.



d. Nitrogen *mustard* bereaksi melalui jalur reaksi yang analog dengan sulfur *mustard* pada bagian c. Kereaktifan senyawa tersebut dapat dimodifikasi bergantung terhadap substituen ketiga pada atom nitrogen. Kereaktifan nitrogen *mustard* meningkat dengan meningkatnya kenukleofilikan atom nitrogen pusat. **Pilih** senyawa yang paling reaktif dan paling tidak reaktif dari kelompok nitrogen *mustard* berikut.

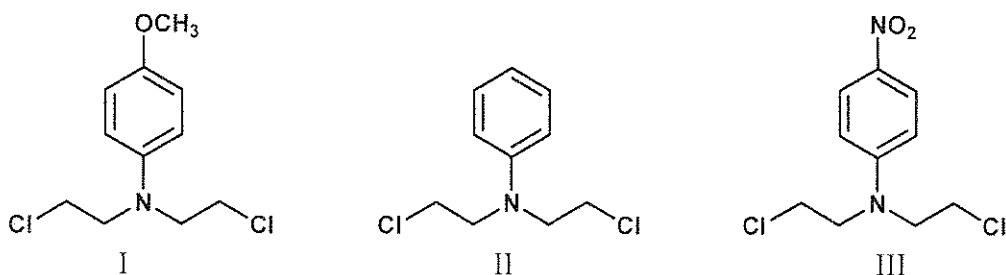
i.



PALING REAKTIF:

PALING TIDAK REAKTIF:

ii.



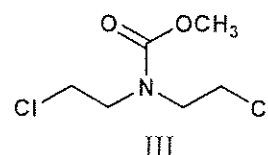
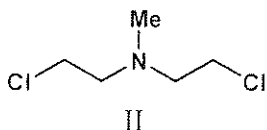
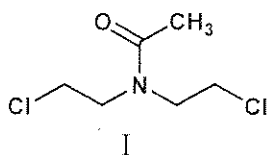
PALING REAKTIF:

PALING TIDAK REAKTIF:

Nama:

Kode: IDN

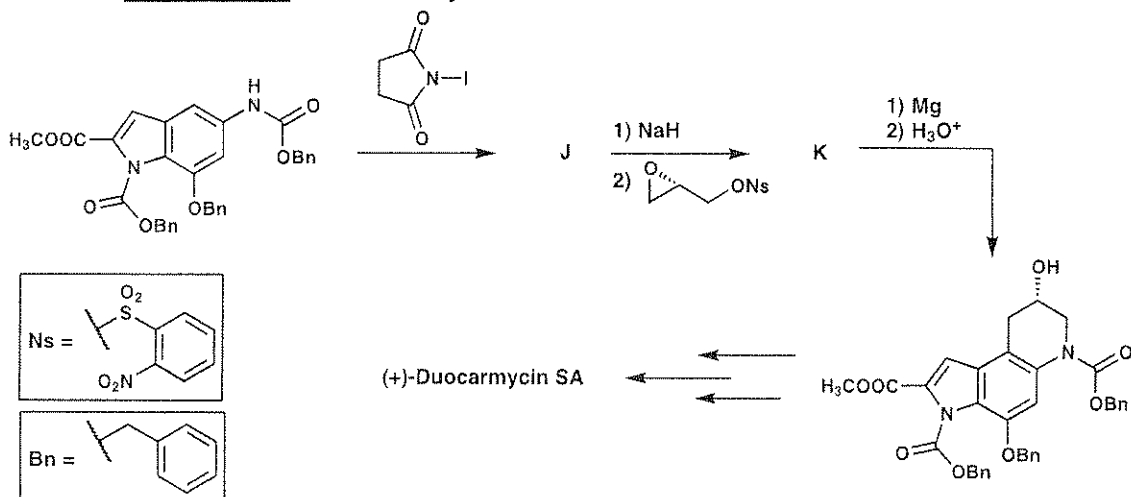
iii.



PALING REAKTIF:

PALING TIDAK REAKTIF:

e. Beberapa kelompok senyawa alam berfungsi sebagai pengalkilasi DNA, dan dengan cara ini, senyawa-senyawa tersebut memiliki potensi untuk dapat digunakan dalam terapi kanker karena aktivitas antitumor yang dimilikinya. Salah satu kelompok tersebut adalah *duocarmycin*. Berikut ditampilkan tahapan sintesis total asimetrik senyawa alam tersebut. **Gambarkan** struktur senyawa **J** dan **K**.



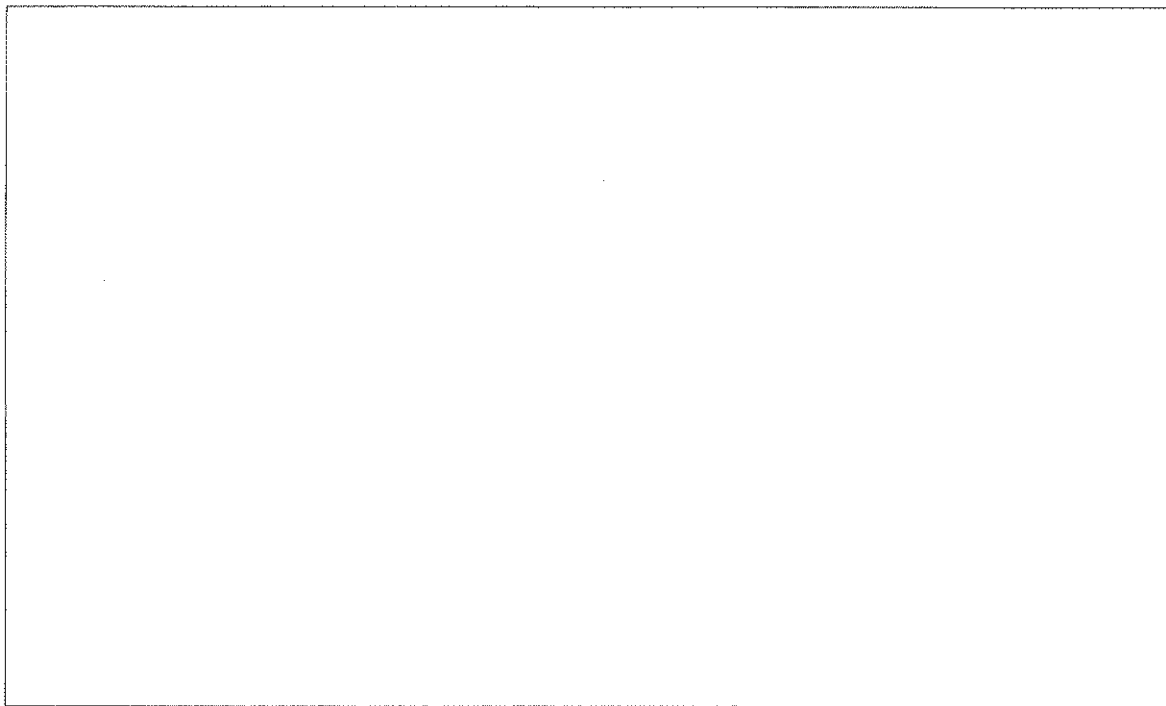
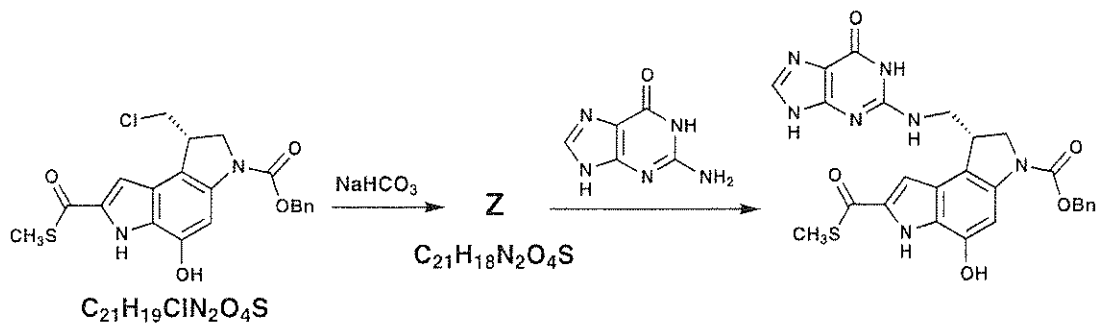
J

K

Nama:

Kode: IDN

f. Molekul kecil yang sejenis disintesis untuk mempelajari cara kerja dari *duocarmycin*. Salah satu contoh tersebut adalah *thioester* pada skema di bawah ini. **Gambarkan** struktur intermediet reaktif **Z**.

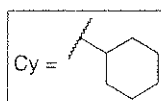
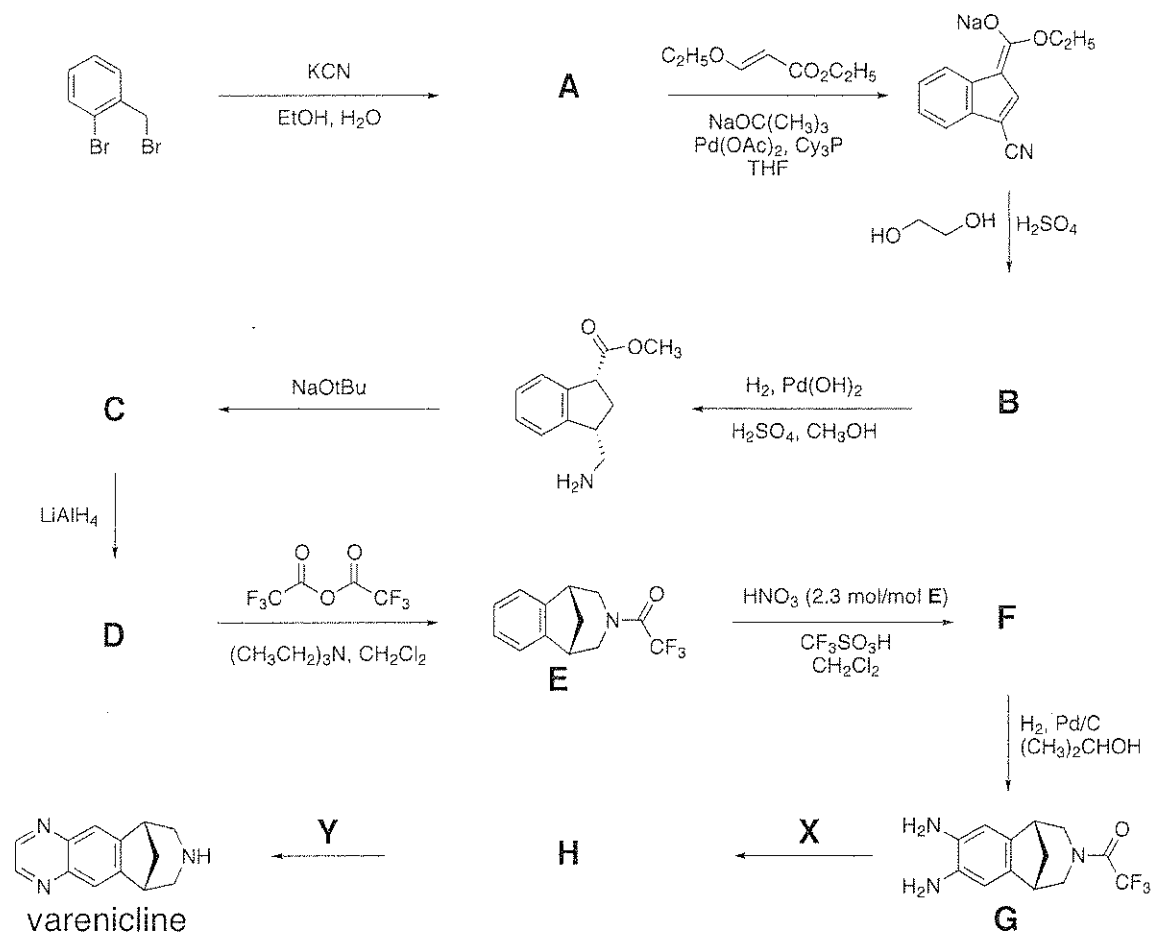


SOAL 6

6.6% dari Total

a	b	c	d	Soal 6	
2	4	6	8	20	6.6%

Varenicline telah dikembangkan sebagai pengobatan oral untuk kecanduan merokok dan dapat disintesis melalui rute yang ditunjukkan di bawah ini. Semua senyawa yang ditunjukkan dengan huruf (A – H) merupakan spesi tak bermuatan.

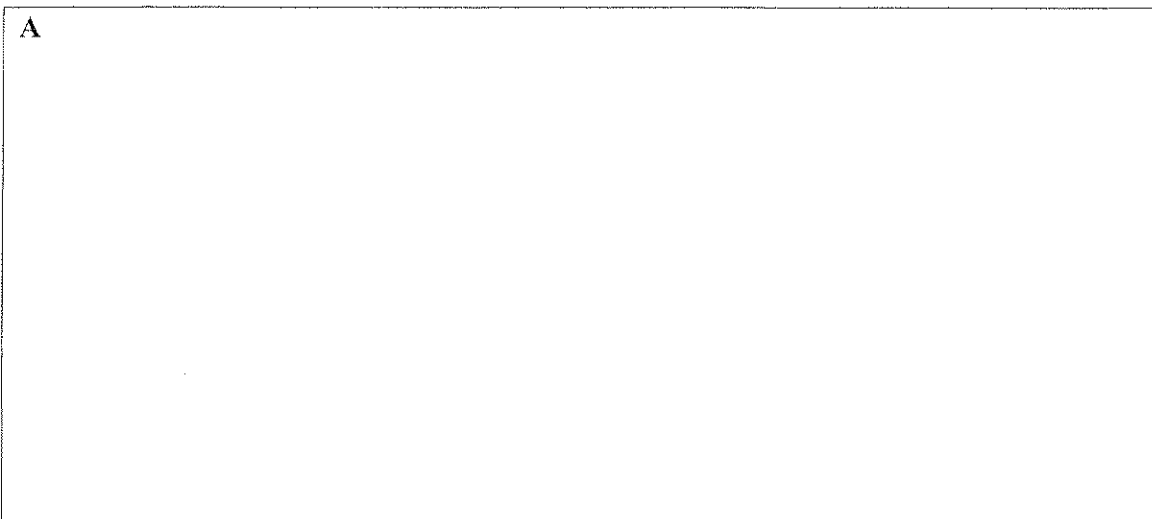


Nama:

Kode: IDN

a. Gambarkan struktur senyawa A.

A

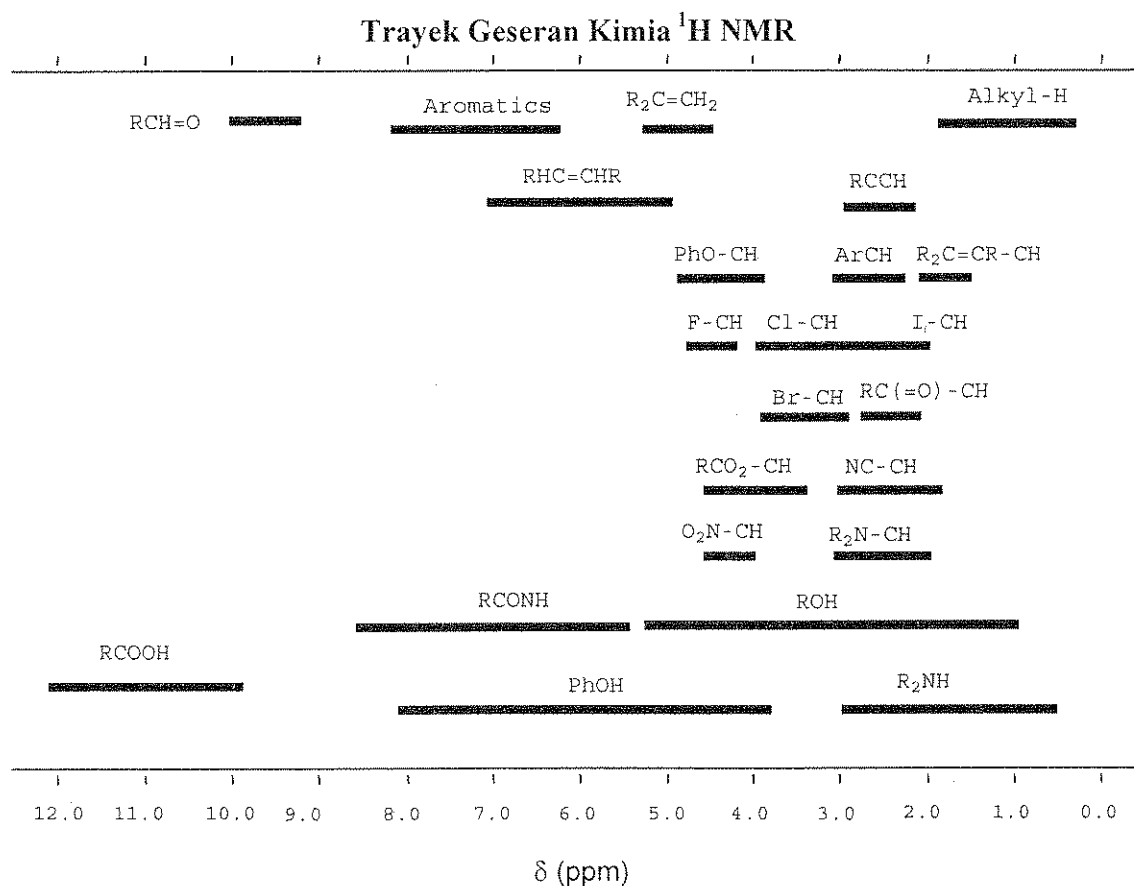


Nama:

Kode: IDN

b. Gambarkan struktur senyawa **B** yang konsisten dengan data $^1\text{H-NMR}$ berikut:
 δ 7.75 (singlet, 1H), 7.74 (doublet, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (doublet, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multiplet, 2 nonequivalent H), 4.97 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz)

B



Nama:

Kode: IDN

c. Gambarkan struktur senyawa **C**, **D**, dan **F**.

C	D
F	

d. Tuliskan reagen **X** dan **Y** untuk mengubah senyawa **G** menjadi *varenicline*, dan gambarkan pula intermediet **H** yang terbentuk dalam rute reaksi ini.

X	Y
H	

SOAL 7

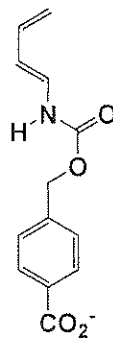
7.5 % dari Total

a	b	c	d	e	f	Soal 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

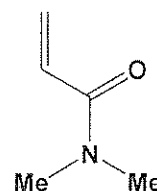
Suatu enzim buatan didisain untuk mengikat dua molekul substrat (diena dan dienofil) seperti ditunjukkan pada gambar di bawah dan mengkatalisis reaksi Diels-Alder di antara kedua substrat tersebut.

a. Ada delapan produk potensial yang dihasilkan dari reaksi Diels-Alder yang melibatkan kedua molekul tersebut dalam reaksi tanpa enzim.

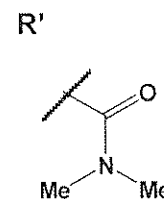
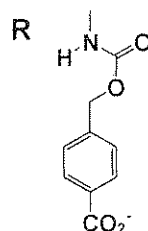
i. Gambarkan struktur dari dua produk potensial **apapun** yang **regioisomer** satu sama lain, dalam kotak di bawah ini. Gunakan garis tebal (—) dan garis putus-putus (.....) untuk menunjukkan stereokimia setiap produk yang Anda gambarkan. Gunakan **R** dan **R'** seperti ditunjukkan pada gambar di bawah untuk mewakili substituen dalam molekul yang tidak terlibat langsung dalam reaksi.



diene



dienophile



--	--

Nama:

Kode: IDN

ii. Gambarkan struktur dari dua produk potensial **apapun** yang **enantiomer** satu sama lain, dalam kotak di bawah ini. Gunakan garis tebal (**—**) dan garis putus-putus (**.....**) untuk menunjukkan stereokimia setiap produk yang Anda gambarkan. Gunakan **R** dan **R'** seperti pada bagian (i).

--	--

iii. Gambarkan struktur dari dua produk potensial **apapun** yang **diastereomer** satu sama lain, dalam kotak di bawah ini. Gunakan garis tebal (**—**) dan garis putus-putus (**.....**) untuk menunjukkan stereokimia setiap produk yang Anda gambarkan. Gunakan **R** dan **R'** seperti pada bagian (i).

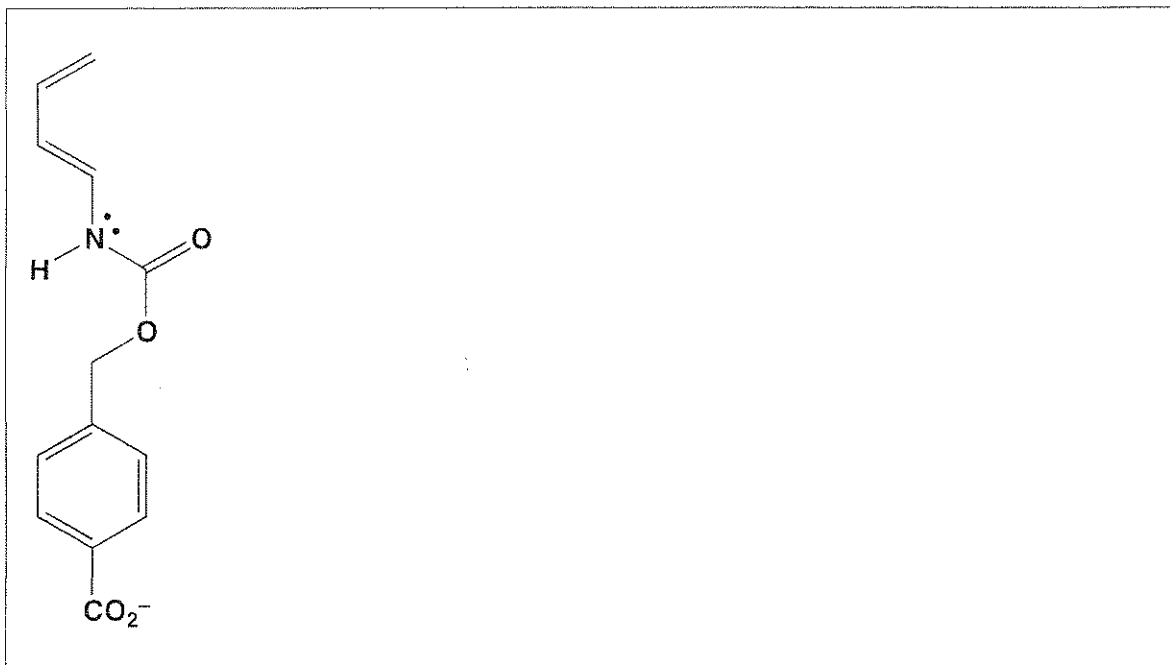
--	--

Nama:

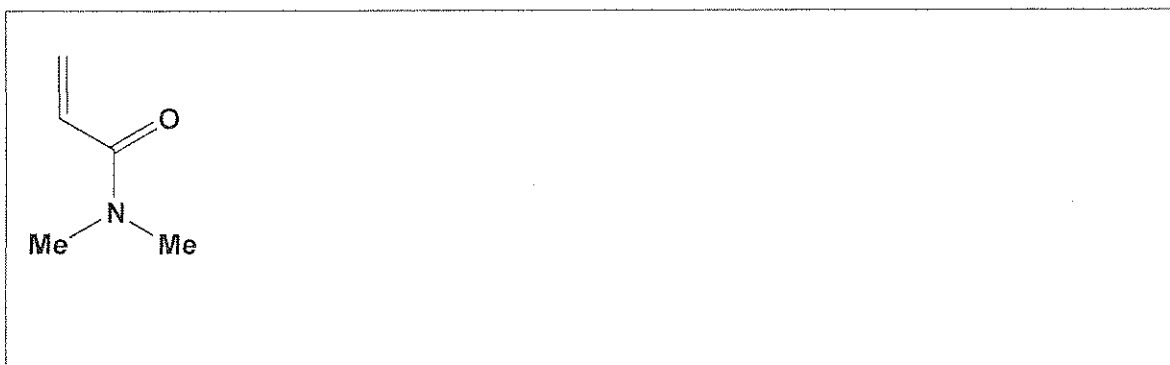
Kode: IDN.

b. Laju dan regioselektivitas reaksi Diels-Alder bergantung pada derajat kekomplementeran elektronik antara kedua pereaksi. Struktur diena dan dienofil dari bagian a ditunjukkan pada gambar di bawah ini.

i. Lingkari atom karbon pada diena yang kerapatan elektronnya meningkat atau menjadi lebih tinggi sehingga dapat bertindak sebagai donor elektron selama reaksi. Gambarkan satu struktur resonansi dari diena tersebut untuk mendukung jawaban Anda di dalam kotak berikut. Tuliskan semua muatan formal *non-zero* pada atom-atom dalam struktur resonansi yang Anda gambarkan.



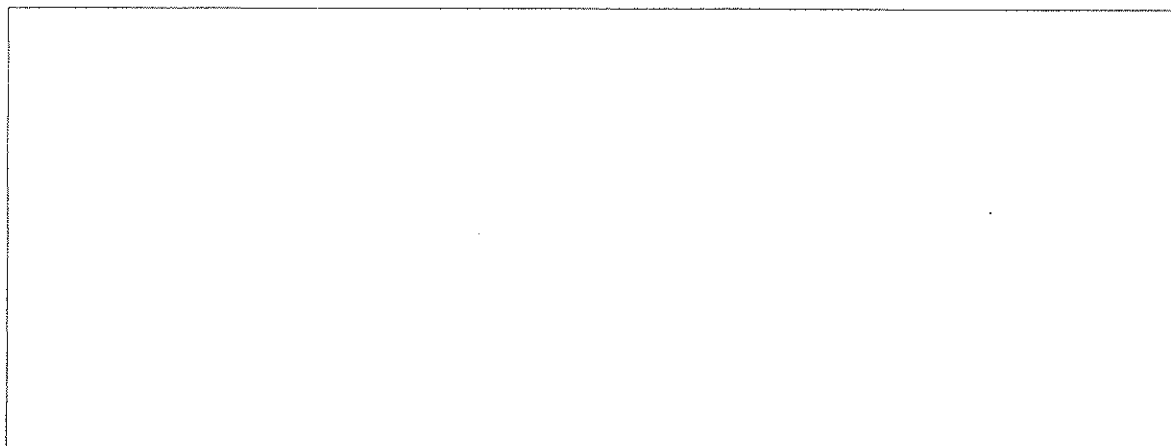
ii. Lingkari atom karbon pada dienofil yang kerapatan elektronnya menurun atau menjadi lebih rendah sehingga dapat bertindak sebagai akseptor elektron selama reaksi. Gambarkan satu struktur resonansi untuk mendukung jawaban Anda di dalam kotak berikut. Tuliskan semua muatan formal *non-zero* pada atom-atom dalam struktur resonansi yang Anda gambarkan.



Nama:

Kode: IDN

iii. Berdasarkan hasil pekerjaan Anda pada bagian (i) dan (ii), ramalkan regiokimia dari reaksi Diels-Alder yang tak-terkatalisis antara diena dan dienofil tersebut dengan menggambarkan produk utama. Anda tidak perlu menampilkan stereokimia produk yang Anda gambarkan.

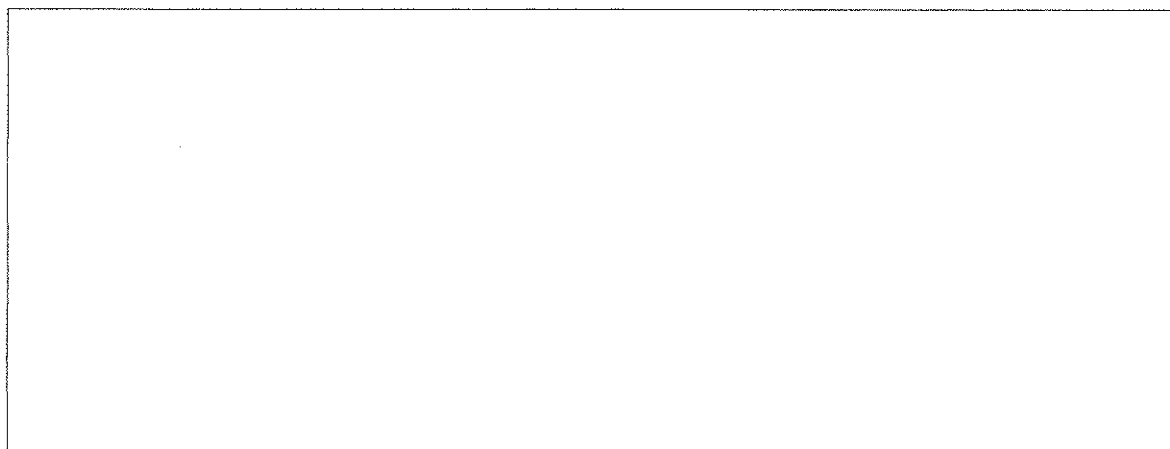
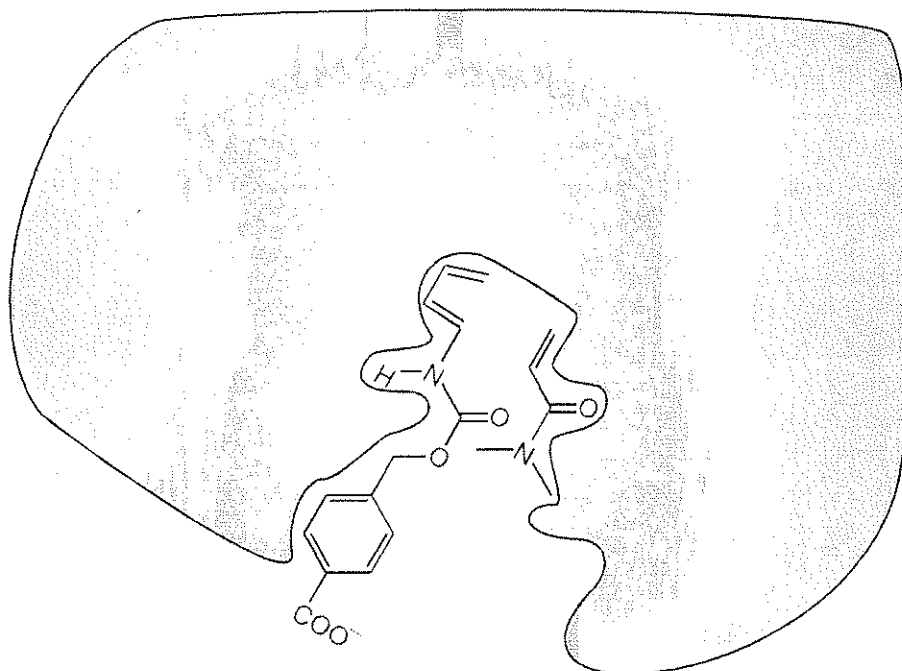


Nama:

Kode: IDN

c. Gambar di bawah ini menunjukkan pereaksi-pereaksi Diels-Alder ketika terikat dalam pusat aktif enzim buatan sebelum memasuki keadaan transisi untuk pembentukan produk. Area yang berwarna abu-abu mewakili bagian *cross-section* enzim. Dienofil berada **di bawah** bidang *cross-section*, sedangkan diena berada **di atas** bidang *cross-section*, ketika kedua molekul tersebut terikat pada pusat aktif enzim seperti ditunjukkan pada gambar.

Gambarkan struktur produk reaksi yang dikatalisis enzim dalam kotak di bawah ini. Gambarkan pula stereokimia produk pada gambar Anda serta gunakan notasi **R** dan **R'** seperti yang Anda lakukan pada bagian a.



Nama:

Kode: IDN

d. Perhatikan pernyataan-pernyataan berikut mengenai enzim (buatan ataupun alami). Untuk setiap pernyataan, tentukan apakah pernyataan tersebut *True* atau *False* (Lingkarilah pada tulisan “True” atau “False”).

i. Enzim mengikat lebih kuat kepada keadaan transisi daripada kepada pereaksi ataupun produk reaksi.

True **False**

ii. Enzim mengubah tetapan kesetimbangan reaksi sehingga cenderung ke arah produk.

True **False**

iii. Reaksi yang dikatalisis enzim selalu meningkatkan entropi keadaan aktivasi reaksi dibandingkan dengan reaksi yang tak-terkatalisis.

True **False**

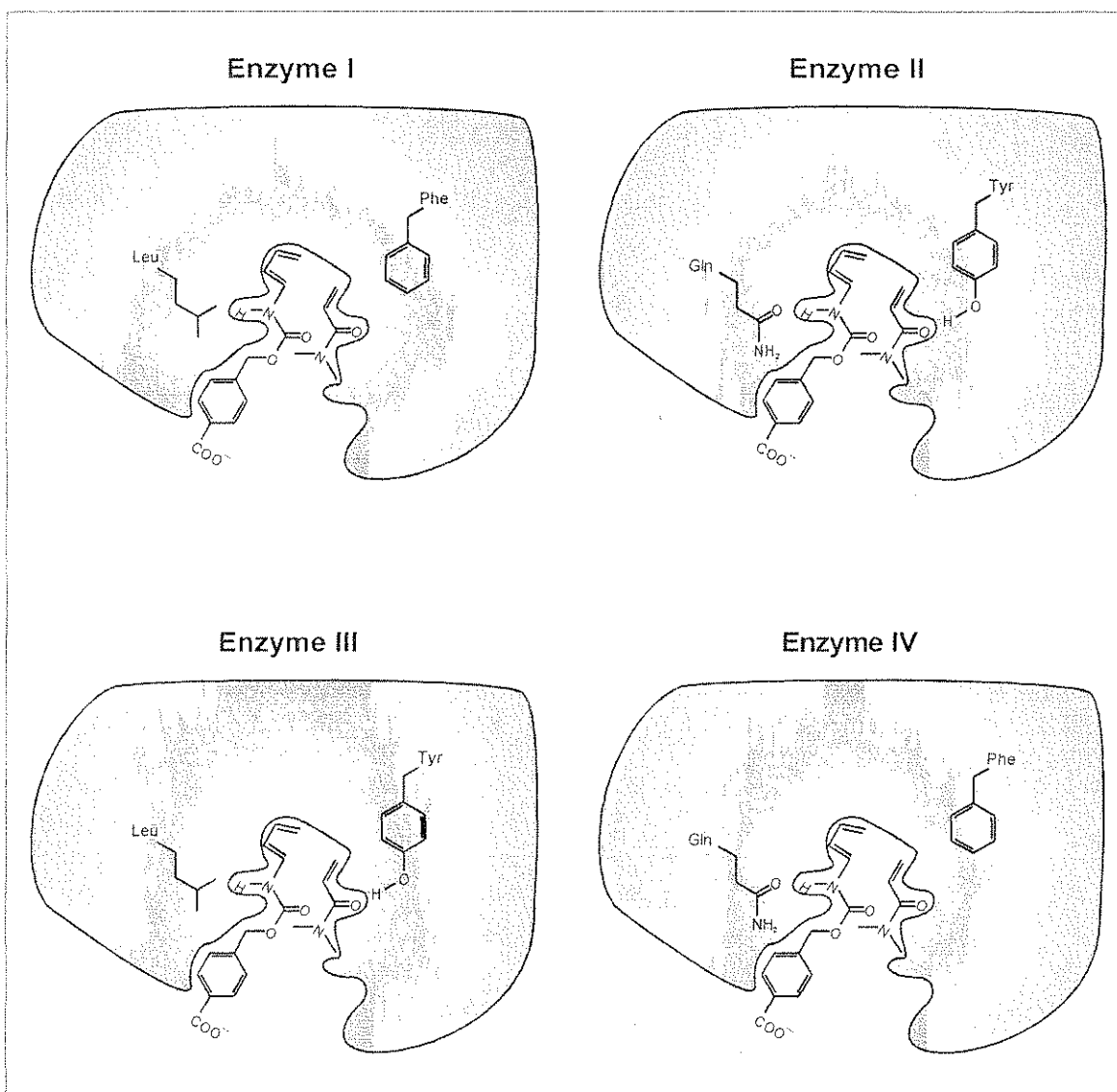
Nama:

Kode: IDN

e. Versi termodifikasi dari enzim buatan dengan aktivitas katalitik yang berbeda telah dibuat (enzim I, II, III, dan IV, ditunjukkan pada gambar di bawah). Dua residu asam amino yang berbeda pada enzim yang berbeda ditunjukkan juga pada gambar tersebut. Asumsikan bahwa gugus fungsi enzim yang ditampilkan terletak berdekatan dengan fragmen dari reagen yang bersesuaian ketika membentuk keadaan transisi dalam pusat aktif enzim.

Diantara keempat enzim tersebut, enzim manakah yang akan menyebabkan peningkatan laju reaksi Diels-Alder terbesar bila dibandingkan dengan reaksi yang tak-terkatalisis?

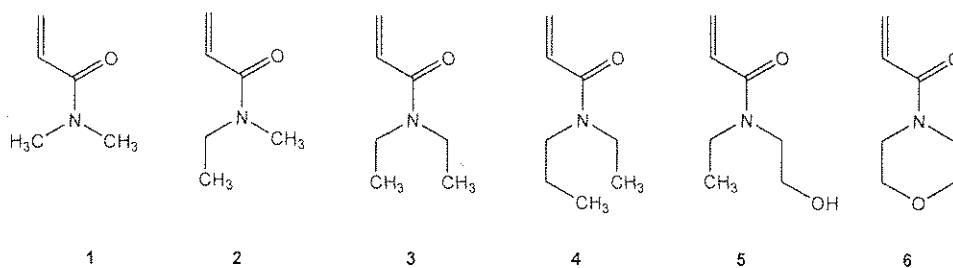
Enzim #



Nama:

Kode: IDN

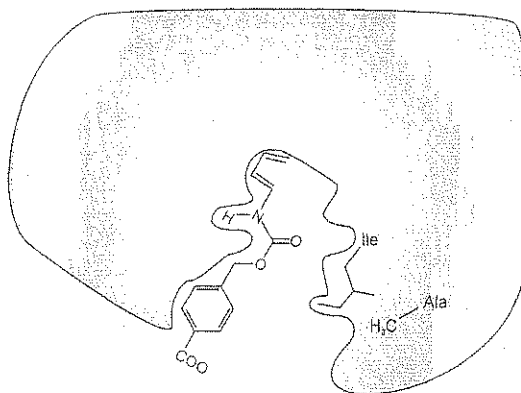
f. Kespesifikan substrat pada enzim buatan **V** dan **VI** (lihat gambar di bawah) diuji dengan menggunakan pereaksi dienofil **1 – 6** berikut ini.



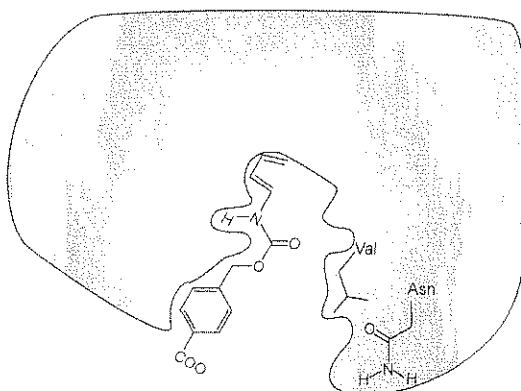
Dienofil #1 bereaksi paling cepat dalam reaksi yang dikatalisis oleh **enzim buatan V** (lihat gambar di bawah). Akan tetapi, **enzim buatan VI** mengkatalisis reaksi lebih cepat dengan dienofil yang berbeda. Diantara keenam dienofil di atas, dienofil manakah yang akan bereaksi paling cepat dalam reaksi Diels-Alder yang dikatalisis oleh **enzim VI**?

Dienofil #

Enzyme V



Enzyme VI

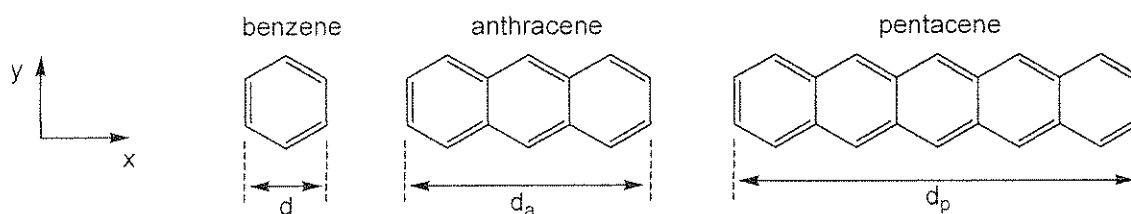


SOAL 8

8.3% dari Total

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Soal 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adalah polutan atmosfer, dari komponen dioda pemancar sinar organik (*Organic Light Emitting Diode*) dan komponen medium antar bintang (*interstellar*). Soal ini berkaitan dengan *linear* PAHs, yaitu, senyawa yang memiliki lebar satu rentang cincin benzene dimana panjangnya bervariasi. Contoh spesifik adalah benzene, anthracene dan pentacene yang strukturnya ditunjukkan pada gambar di bawah ini. Sifat fisik dan kimianya tergantung pada sejauh mana awan elektron π ter-delokalisasi pada molekul.



- a. Jarak melintang pada cincin benzene adalah $d = 240$ pm. Gunakan informasi ini untuk memperkirakan jarak sepanjang sumbu horizontal (x) pada anthracene, d_a dan pentacene d_p .

Untuk anthracene, $d_a =$

Untuk pentacene, $d_p =$

- b. Untuk penyederhanaan diasumsikan bahwa electron-elektron π dari benzene terdapat dalam suatu kotak bujursangkar (*square*). Pada model ini, elektron π terkonjugasi pada PAHs dianggap sebagai partikel bebas dalam kotak segi empat dua dimensi pada bidang datar x - y .

Untuk elektron dalam kotak dua dimensi sepanjang sumbu- x dan - y , tingkat energi terkuantisasi dari elektron diberikan oleh

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

Dalam persamaan ini, n_x dan n_y adalah bilangan kuantum untuk tingkat energi yang merupakan bilangan bulat antara 1 dan ∞ , h adalah tetapan Planck, m_e adalah massa elektron serta L_x dan L_y adalah dimensi dari kotak.

Untuk soal ini, perlakukan elektron π dari PAHs sebagai partikel dalam kotak dua dimensi. Dalam kasus ini, bilangan kuantum n_x dan n_y adalah **bebas** (*independent*).

i. Untuk soal ini, asumsikan bahwa unit benzene mempunyai dimensi x dan y yang panjangnya masing masing adalah d . Turunkan rumus umum untuk energi terkuantisasi dari *linear* PAHs sebagai fungsi dari bilangan kuantum n_x dan n_y , panjang d , jumlah fusi cincin (*fused rings*) w , serta tetapan fundamental h dan m_e .

ii. Diagram tingkat energi untuk pentacene di bawah ini menunjukkan secara kualitatif energi dan bilangan kuantum n_x, n_y , untuk semua tingkat yang ditempati oleh elektron- π dan tingkat energi paling rendah yang tidak ditempati (*the lowest unoccupied energy level*), dengan elektron dari spin berlawanan direpresentasikan sebagai panah ke atas atau ke bawah. Tingkat-tingkat energi diberi label dengan bilangan kuantum $(n_x; n_y)$.

Pentacene:

— (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)

Diagram tingkat energi untuk anthracene ditunjukkan di bawah ini. Perhatikan bahwa beberapa tingkat energi kemungkinan mempunyai energi yang sama. Dalam diagram tingkat energi tersebut, isilah dengan panah ke atas dan ke bawah yang mewakili elektron- π dalam anthracene dengan jumlah yang tepat. Isilah juga bagian yang kosong dalam tanda kurung pada diagram tersebut dengan bilangan kuantum n_x, n_y , yang harus anda tentukan dengan tepat. Isilah kekosongan dalam tanda kurung dengan nilai n_x, n_y yang sesuai untuk setiap tingkat energi yang terisi dan tingkat energi paling rendah yang tak-terisi (*filled and the lowest unfilled energy level(s)*).

Anthracene:

— (;)

— (;) — (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

iii. Gunakan model ini untuk membuat suatu diagram tingkat energi untuk benzene dan isilah tingkat energi tersebut dengan elektron. Gambar tersebut harus meliputi tingkat energi mulai dari terendah hingga tertinggi yang terisi elektron dan tingkat energi paling rendah yang tak-terisi elektron (*lowest unoccupied energy level*). Beri label setiap tingkat energi dalam diagram anda dengan n_x, n_y yang sesuai. Jangan asumsikan bahwa model partikel-dalam-kotak (*particle-in-a-square-box*) yang digunakan disini memiliki tingkat energi yang sama sebagaimana pada model yang lainnya.

iv. Seringkali kereaktifan PAHs berlawanan dengan *energy gap* ΔE antara tingkat energi tertinggi yang ditempati oleh elektron- π dengan tingkat energi terendah yang tidak ditempati elektron. Hitunglah *energy gap* ΔE (dalam Joules) antara tingkat energi tertinggi yang ditempati dan tingkat energi terendah yang tidak ditempati elektron untuk benzene, anthracene dan pentacene. Gunakan hasil anda pada bagian ii) untuk anthracene dan pada bagian iii) untuk benzene, atau gunakan (2, 2) untuk tingkat energi tertinggi yang ditempati elektron (*highest occupied energy level*) serta (3, 2) untuk tingkat energi terendah tak ditempati electron (*lowest unoccupied energy level*) untuk kedua molekul ini (ini kemungkinan bukan nilai yang sesungguhnya).

ΔE untuk benzene:

ΔE untuk anthracene:

ΔE untuk pentacene:

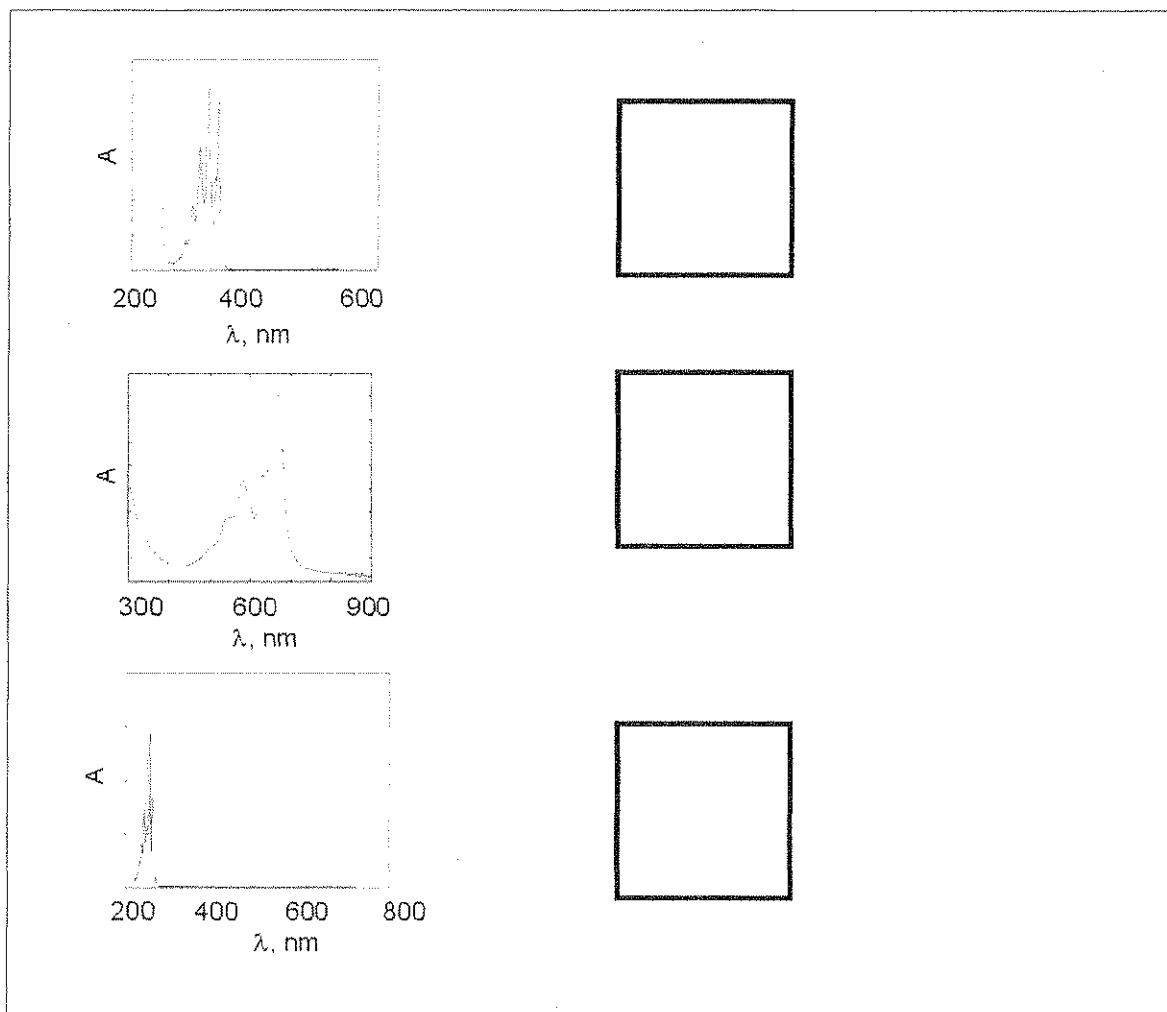
Nama:

Kode: IDN

Dalam kotak di bawah ini, urutkan benzene (**B**), anthracene (**A**), dan pentacene (**P**) berdasarkan peningkatan kereaktifan dengan menuliskannya berurutan dari kiri ke kanan.

Paling tidak reaktif -----> Paling reaktif

v. Spektra absorpsi elektron (absorpsivitas molar vs. panjang gelombang) untuk benzene (**B**), anthracene (**A**), dan pentacene (**P**) ditunjukkan di bawah ini. Berdasarkan pemahaman kualitatif dari model partikel dalam kotak (*particle in the box*), tuliskan huruf yang tepat dalam kotak untuk molekul yang bersesuaian dengan spektrum di sebelahnya.

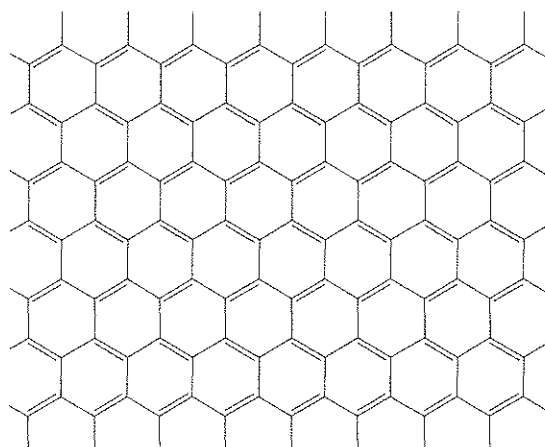


c. Graphene adalah atom karbon yang tersusun dalam lembaran dengan kerangka sarang lebah dua dimensi. Lembaran ini adalah contoh dari *polyaromatic hydrocarbon* dua dimensi yang tak-terhingga panjangnya. Nobel Fisika dianugerahkan kepada Andrei Geim dan Konstantin Novoselov pada 2010 untuk eksperimen mengenai graphene.

Nama:

Kode: IDN

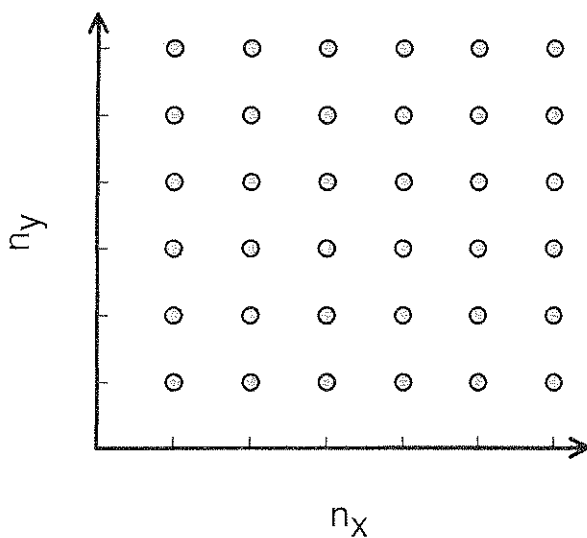
Perhatikan satu lembar graphene dengan dimensi planar $L_x=25$ nm dan $L_y=25$ nm. Bagian dari lembaran tersebut ditunjukkan pada gambar di bawah ini.



- i. Luas unit hexagonal 6-carbon adalah ~ 52400 pm². Hitung jumlah elektron- π yang terdapat dalam lembaran graphene (25 nm \times 25 nm) tersebut. Untuk soal ini, anda dapat mengabaikan elektron yang berada di pinggir (*i.e., those outside the full hexagons in the picture*).

ii. Elektron π dalam graphene dapat dianggap sebagai elektron bebas dalam suatu kotak dua dimensi.

Dalam sistem yang mengandung banyak elektron, terdapat tidak hanya satu tingkat energi tertinggi yang terisi (*no single highest occupied energy level*). Sebaliknya, ada banyak keadaan yang tingkat energinya berdekatan, dimana selebihnya tetap kosong. Keadaan tertinggi yang terisi elektron menentukan tingkat Fermi (Fermi level). Tingkat Fermi dalam graphene terdiri dari kombinasi kelipatan bilangan kuantum n_x dan n_y . Tentukan energi dari tingkat Fermi untuk bujursangkar graphene $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ relatif terhadap tingkat energi terendah yang terisi elektron (*lowest filled level*). Tingkat terendah yang terisi penuh mempunyai suatu energi *non-zero*; tetapi, ini diabaikan, dan dapat diasumsikan menjadi nol. Untuk menyelesaikan soal ini disarankan untuk menganggap bilangan kuantum (n_x, n_y) sebagai titik pada 2-D *grid* (ditunjukkan pada gambar di bawah) dan anggaplah bahwa tingkat energi terisi oleh pasangan elektron. Untuk jumlah elektron gunakanlah hasil yang anda peroleh dari bagian (i) atau gunakan nilai 1000 (kemungkinan bukan nilai sesungguhnya).



Nama:

Kode: IDN

iii. Konduktivitas material mirip graphene berlawanan dengan *gap energy* antara tingkat energi terendah yang tak-ditempati dan tingkat energi tertinggi yang ditempati elektron. Gunakan analisis dan pemahaman anda mengenai elektron π dalam PAHs dan graphene untuk memperkirakan konduktivitas graphene $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ pada temperatur tertentu, apakah kurang, sama atau lebih besar dibandingkan dengan konduktivitas graphene terbesar saat ini yang berukuran $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$. Lingkari jawaban yang benar:

kurang	sama	lebih besar
--------	------	-------------