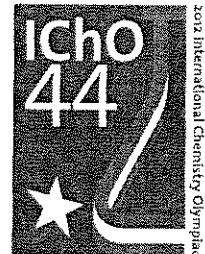




Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

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

Instruksjoner

- Skriv navnet ditt på hver side.
- Dette oppgaveheftet har **8** oppgaver og et periodesystem og er på tilsammen 49 nummererte sider.
- Du har 5 timer på å besvare oppgavene. **Begynn** først når **START**-beskjeden blir gitt.
- Bruk pennen og kalkulatoren du har fått utdelt.
- Alle svarene dine må skrives i riktig boks. Hvis du skriver noe et annet sted, vil det ikke bli rettet. Bruk baksiden av arkene hvis du trenger kladdeark.
- Pass på å vise beregninger i boksene. Hvis du ikke viser hvordan du kom frem til svaret ditt, vil du ikke få alle poengene selv om svaret er riktig.
- Når du er ferdig med besvarelsen, legger du hele dette heftet i konvolutten du har fått. Ikke lim igjen konvolutten.
- Du må **slutte å skrive** når **STOP**-kommandoen blir gitt.
- Ikke forlat plassen din før du får lov av en eksamensvakt.
- Hvis du ber om det, kan du få se den offisielle engelske utgaven for å klargjøre eventuelle spørsmål du har.

Fysiske konstanter, formler og likninger

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

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

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

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

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

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

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

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

Nullpunktet på celsiuskalaen, $273,15 \text{ K}$

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

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

Sirkellikningen, $x^2 + y^2 = r^2$

Arealet av en sirkel, πr^2

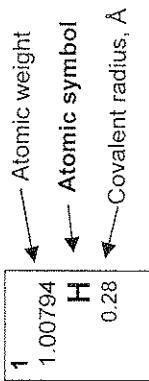
Omkretsen av en sirkel, $2\pi r$

Volumet av en kule, $4\pi r^3/3$

Overflaten av en kule, $4\pi r^2$

Braggs lov: $\sin \theta = n\lambda/2d$

1	1.00794 H 0.28	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
3	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118



57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138.906 La 1.87	140.115 Ce 1.83	140.908 Pr 1.82	144.24 Nd 1.81	(144.91) Pm 1.83	150.36 Sm 1.80	151.965 Eu 2.04	157.25 Gd 1.79	158.925 Tb 1.76	162.50 Dy 1.75	164.930 Ho 1.74	167.26 Er 1.73	168.934 Tm 1.72	173.04 Yb 1.94	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

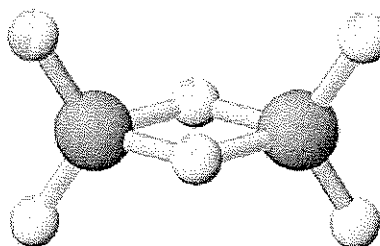
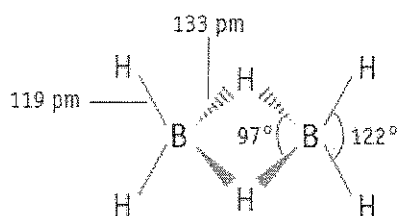
Oppgave 1

7.5% av poengene

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

a. Borhydrider og andre borforbindelser

Alfred Stock (1876-1946) var den første som arbeidet med kjemien til borhydrider. Mer enn 20 nøytrale borhydridforbindelser med den generelle formelen B_xH_y har blitt karakterisert. Det enkleste borhydridet er B_2H_6 , diboran.



i. Bruk opplysningene nedenfor til å finne **molekylformelen** til to andre borhydrider, A og B.

Forbindelse	Tilstand (25 °C, 1 bar)	Masseprosent bor	Molar masse (g/mol)
A	Væske	83,1	65,1
B	Fast stoff	88,5	122,2

A = _____ B = _____

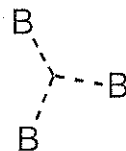
Navn:

Kode: NOR

ii. William Lipscomb ble tildelt Nobelprisen i kjemi i 1976 for ”studier av strukturen til borhydrider som belyser fenomenet kjemisk binding”. Lipscomb fant ut at *i alle borhydrider har hvert B-atom en normal 2-elektron kovalent binding (B–H) til minst ett H-atom*. Likevel finner man også andre bindingstyper i disse molekylene, og han utviklet et system for å beskrive strukturen til borhydridene ved å gi hver forbindelse et *styx*-tall. I *styx*-tallet er:

s = antallet B–H–B broer i molekylet

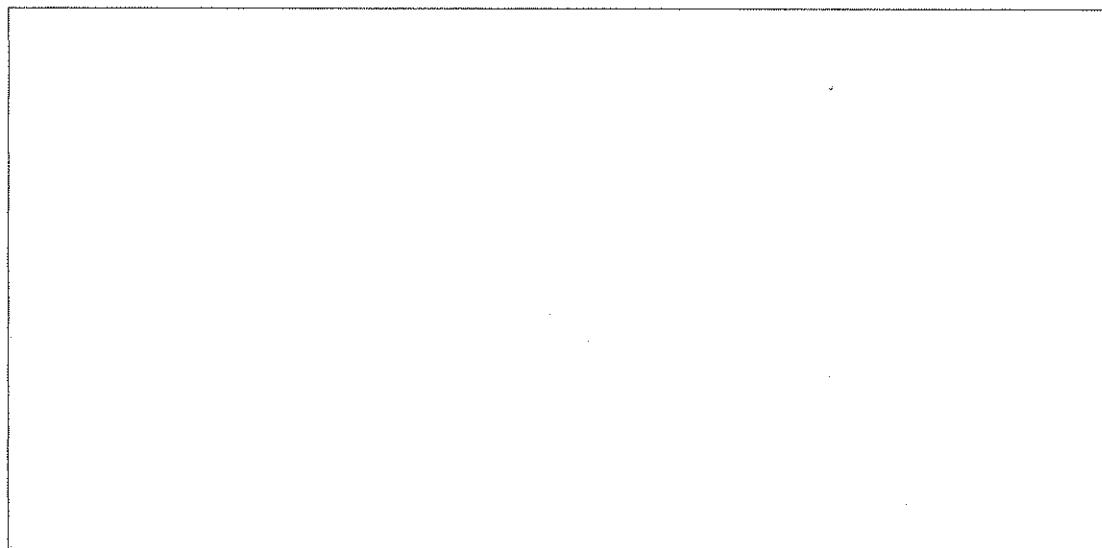
t = antallet 3-senter BBB-bindinger i molekylet



y = antallet 2-senter B–B bindinger i molekylet

x = antallet BH₂-grupper i molekylet

Utifra dette ser vi at *styx*-tallet til B₂H₆ blir 2002. Foreslå en struktur for tetraboran, B₄H₁₀, med *styx*-tall 4012.



Navn:

Kode: NOR

iii. En bestemt borholdig forbindelse inneholder bor, karbon, klor og oksygen og har molekylformel B_4CCl_6O . En spektroskopisk analyse viser at molekylet har to ulike typer B-atomer, en med tetraedrisk geometri og en med trigonal plan geometri, i forholdet 1:3. Spektrene viser også at det er en CO trippelbinding i molekylet. Foreslå en mulig struktur for molekylet når du vet at formelen er B_4CCl_6O .

Struktur:

Navn:

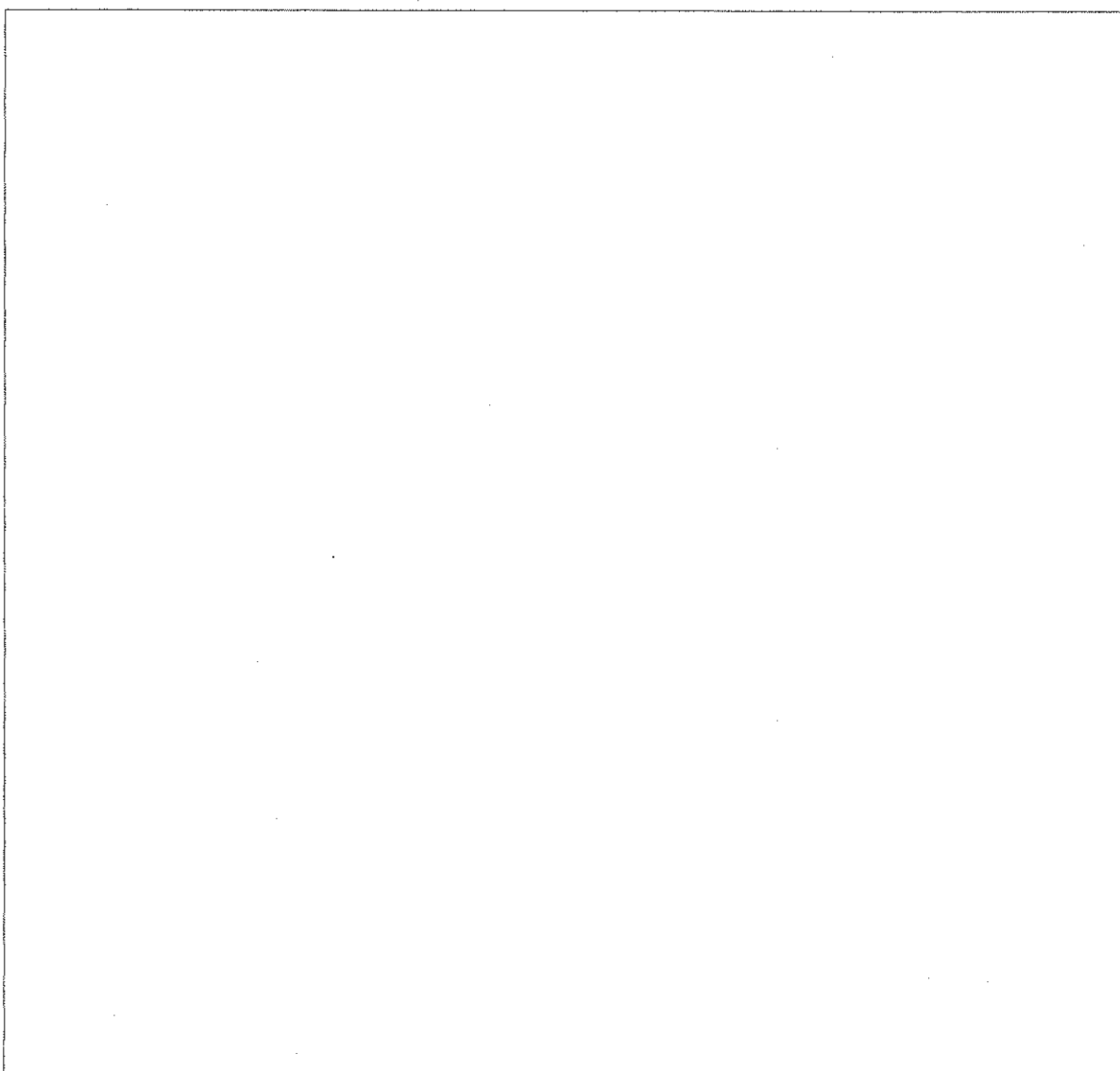
Kode: NOR

b. Termokjemi og borforbindelser

Anslå bindingsentalpien til B-B enkeltbindingen i $B_2Cl_4(g)$ ved å bruke følgende opplysninger:

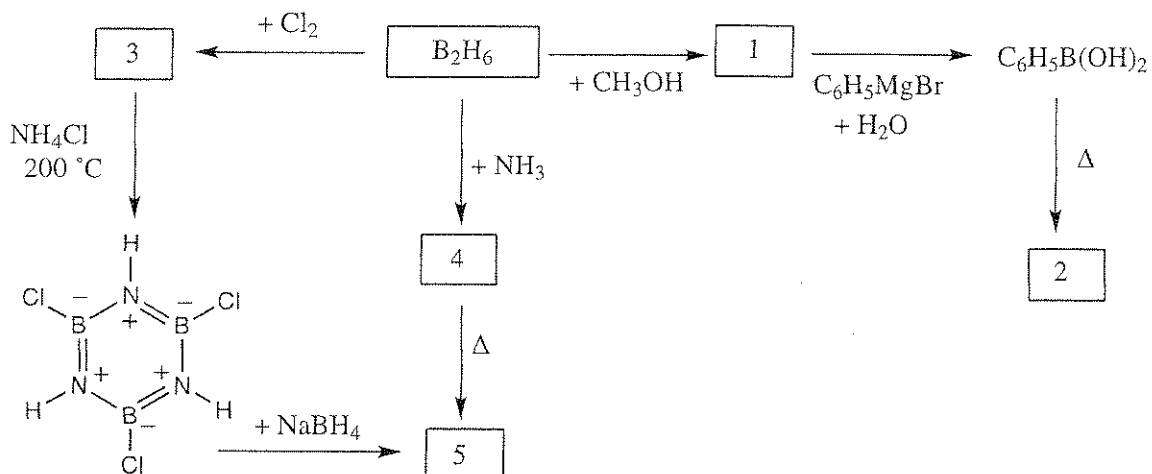
Binding	Bindingsentalpi (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

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



c. Reaksjoner med diboran

Finn strukturen til de nummererte forbindelsene i figuren nedenfor. Alle forbindelsene du skal finne inneholder bor.

**TILLEGGSINFORMASJON:**

- Kokepunktet til forbindelse 5 er 55 °C.
- Det blir brukt et overskudd av reagensene i alle reaksjonene.
- Frysepunktnedsettelsen for 0,312 g av forbindelse 2 i 25,0 g benzen er 0,205 °C.
Konstanten for frysepunktnedsettelse for benzen er 5,12 °C/molal

Navn:

Kode: NOR

Forbindelse nummer	Strukturen til forbindelsen
1	
2	
3	
4	
5	

Oppgave 2

7.8% av poengene

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

Platina(II)-forbindelser, isomerer og *trans*-effekten.

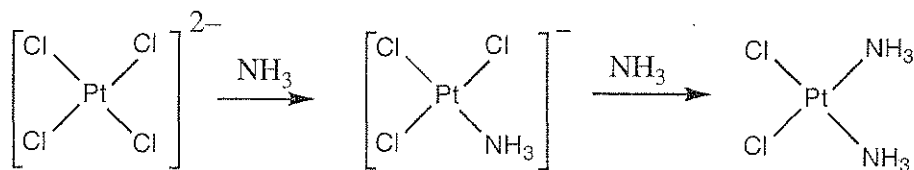
Platina og de andre metallene i gruppe 10 danner plankvadratiske komplekser (square planar complexes); og mekanismen til reaksjonene som disse kompleksene deltar i har blitt undersøkt nøye. For eksempel vet man at substitusjonsreaksjoner med disse kompleksene skjer med bevaring av stereokjemi.



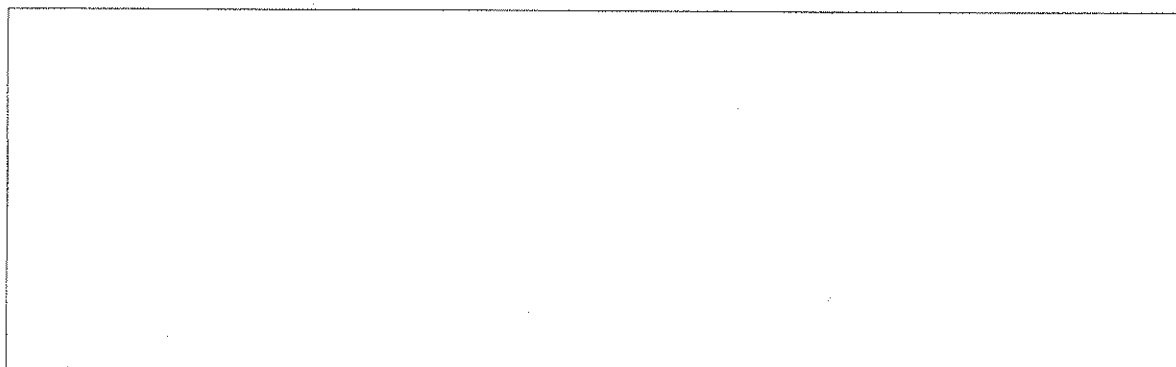
Det er også kjent at reaksjonshastigheten for substitusjonsreaksjonen hvor X blir byttet ut med Y avhenger av liganden som sitter *trans* til X, det vil si liganden T i figuren. Dette kalles *trans-effekten*. Når T er et av molekylene eller ionene i listen under, synker reaksjonshastigheten for substitusjon i *trans*-posisjonen fra venstre til høyre.



For å lage *cis*- og *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ benytter man seg av *trans*-effekten. *cis*-Isomerer blir ofte kalt cisplatin og brukes i behandling av kreft. Den kan lages ved å reagere K₂PtCl₄ med ammoniakk.

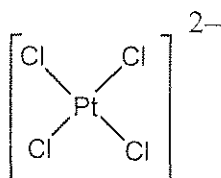


i. Tegn alle stereoisomerene av det plankvadratiske komplekset med formelen $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (hvor py = pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

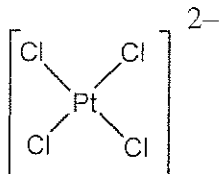


ii. Skriv reaksjonsskjemaer som viser hvordan man kan lage hver av stereoisomerene til $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ i vandig løsning. Bruk PtCl_4^{2-} , NH_3 , og NO_2^- som reagenser, og vis også mellomproduktene hvis det dannes noen. Reaksjonshastighetene blir bestemt av *trans*-effekten.

cis-isomerer:

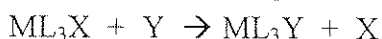


trans-isomerer:



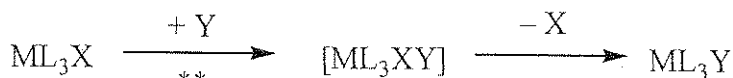
b. Kinetikkstudier av substitusjonsreaksjoner for plankvadratiske komplekser

Substitusjonsreaksjonen hvor X byttes ut med Y i plankvadratiske komplekser:



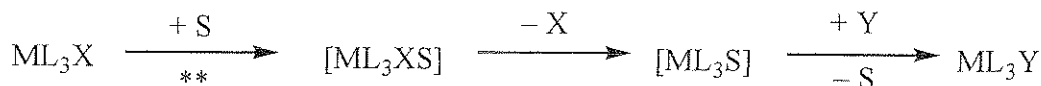
kan skje på en av de to måtene beskrevet under, eller ved en kombinasjon av disse:

- *Direkte substitusjon:* Den nye liganden, Y, binder seg til det sentrale metallatomet slik at det dannes et femkoordinert kompleks. Dette eliminerer raskt liganden X og danner produktet ML_3Y .



** = hastighetsbestemmende trinn; hastighetskonstanten = k_Y

- *Løsemiddelassistert substitusjon:* Et løsemiddelmolekyl, S, binder seg til det sentrale metallatomet og gir ML_3XS ; deretter elimineres X slik at man får ML_3S . I en rask reaksjon byttes så S ut med Y, slik at man får produktet ML_3Y .



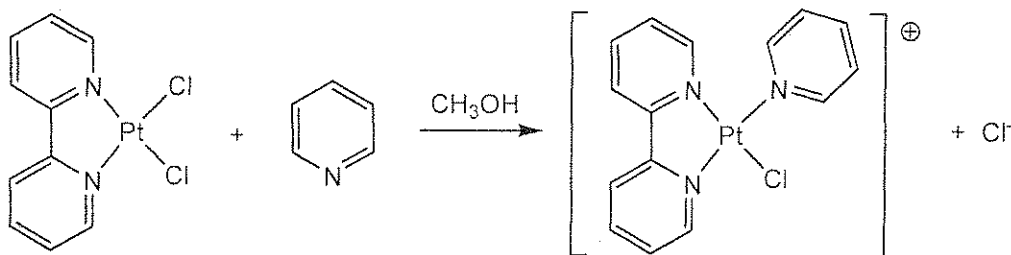
** = hastighetsbestemmende trinn; hastighetskonstant = k_S

Hastighetsloven for denne typen substitusjonsreaksjoner er

$$\text{hastighet} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Når $[Y] \gg [ML_3X]$, blir hastighetsuttrykket $\text{hastighet} = k_{\text{obs}}[ML_3X]$.

Verdiene k_S og k_Y er avhengige av reaktantene og løsemiddelet i de forskjellige reaksjonene. Et eksempel er substitusjonen av Cl^- -liganden i et plankvadratisk platina(II)-kompleks, ML_2X_2 , med pyridin (C_5H_5N). (Hastighetsuttrykkene for ML_3X som er vist over stemmer også for ML_2X_2 .)



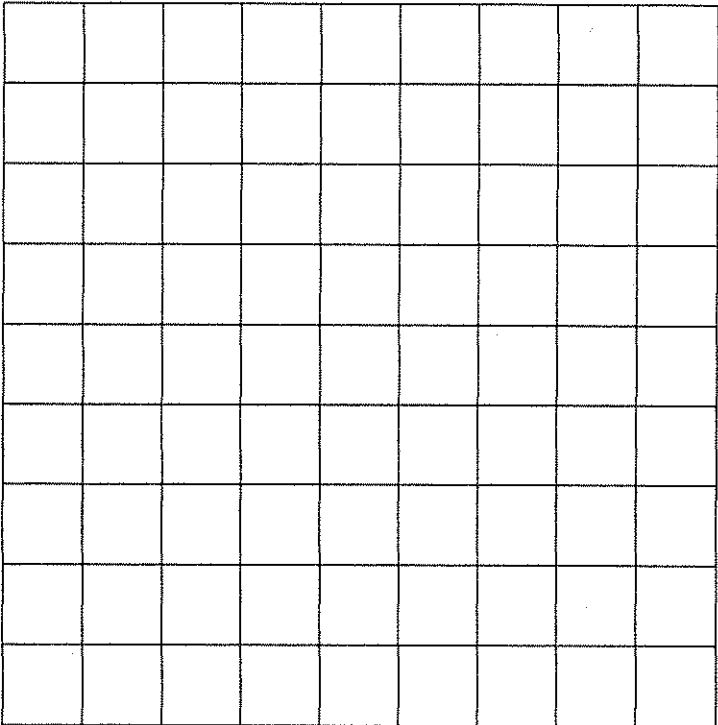
Eksperimentelle data for reaksjonen ved 25 °C i metanol hvor $[pyridin] \gg$ konsentrasjonen av platina-komplekset er gitt i tabellen nedenfor:

Navn:

Kode: NOR

Konsentrasjonen av 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. Beregn verdiene for k_s og k_y . Bruk riktig enhet for hver av konstantene. Du kan bruke rutenettet hvis du trenger det.

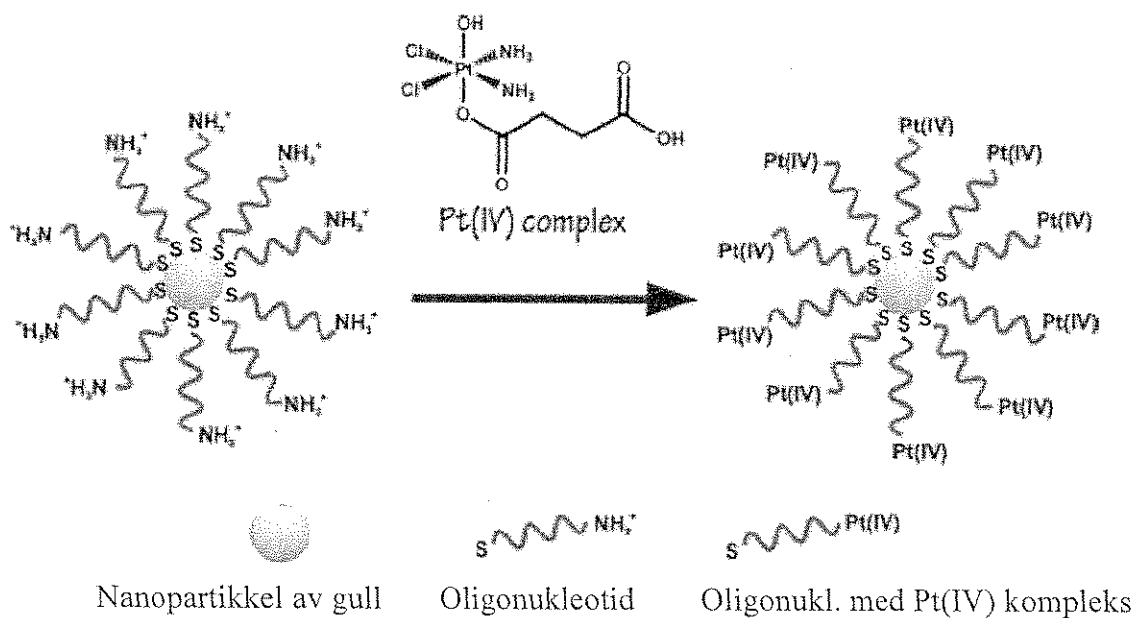


ii. Hvilken påstand (bare én) er riktig når $[\text{pyridin}] = 0,10 \text{ mol/L}$? (Sett kryss i boksen ved siden av det svaret du mener er riktig.)

<input type="checkbox"/>	Mesteparten av pyridinproduktet dannes via den løsemiddelassisterte reaksjonsveien (k_s).
<input type="checkbox"/>	Mesteparten av pyridinproduktet dannes via direkte substitusjon (k_Y).
<input type="checkbox"/>	Sammenliknbare mengder av produktet dannes via de to reaksjonsveiene.
<input type="checkbox"/>	Det er ikke mulig å trekke noen konklusjoner om den relative produktfordelingen fra hver av de to reaksjonsveiene.

c. Et legemiddel mot kreft

I et forsøk på å fremstille forbedrede, og mer selektive, analoger av cisplatin, festet professor Lippards gruppe ved MIT et platina(IV)-kompleks til oligonukleotider som igjen er bundet til nanopartikler av gull.



I eksperimentene brukte de nanopartikler av gull med en diameter på 13 nm. Det er festet 90 oligonukleotider til hver nanopartikkel, og 98% av oligonukleotidene har en Pt(IV)-gruppe festet til seg. Anta at volumet av beholderen vi gjør forsøket i har et volum på 1 mL og at konsentrasjonen av Pt er $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. (Tettheten til gull er $19,3 \text{ g/cm}^3$) **Beregn massen av platina og gull som ble brukt i dette forsøket.**

Navn:

Kode: NOR

Massen av platina

Massen av gull

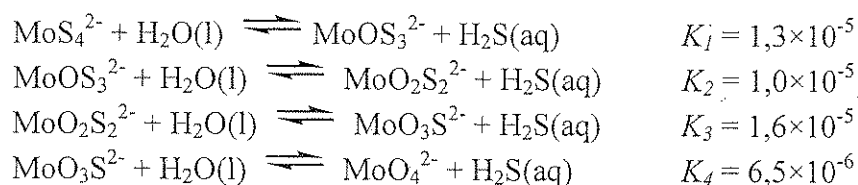
OPPGAVE 3

7.5 % av poengene

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

Tiomolybdat-ioner dannes fra molybdat-ioner, MoO_4^{2-} , ved å bytte ut oksygenatomer med svovelatomer. I naturen forekommer tiomolybdat-ioner på steder som dypt nede i Svartehavet hvor H_2S dannes via biologisk reduksjon av sulfat. Omdannelsen av molybdat til tiomolybdat fører til en rask nedgang i mengden oppløst Mo i sjøvann siden den avleires i sedimenter. Mo er til gjengjeld et sporelement som er essensielt for liv.

Følgende likevekter bestemmer de relative konsentrasjonene av molybdat- og tiomolybdat-ioner i fortynnede vandige løsninger.



a. Hvis en løsning ved likevekt inneholder 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} og 1×10^{-6} M $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, hva er da konsentrasjonen av MoS_4^{2-} ?

Navn:

Kode: NOR

Løsninger som inneholder $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} and MoS_4^{2-} absorberer lys i det synlige bølgelengdeområdet med toppe ved 395 og 468 nm. De andre ionene, samt H_2S absorberer ubetydelig i det synlige bølgelengdeområdet. Den molare ekstinksjonskoeffesienten / absorptiviteten (ϵ) ved disse to bølgelengdene er gitt i tabellen under:

	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 bestemt løsning som *ikke* er ved likevekt inneholder en blanding av kun MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} og $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, men ingen andre Mo-forbindelser. Totalkonsentrasjonen av alle Mo-forbindelsene er $6,0 \times 10^{-6}$ M. I en 10,0 cm absorpsjonscelle er absorbansen til løsningen 0,365 ved 468 nm og 0,213 ved 395 nm. Beregn konsentrasjonen av alle de tre Mo-anionene i blandingen.

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

MoOS_3^{2-} : _____

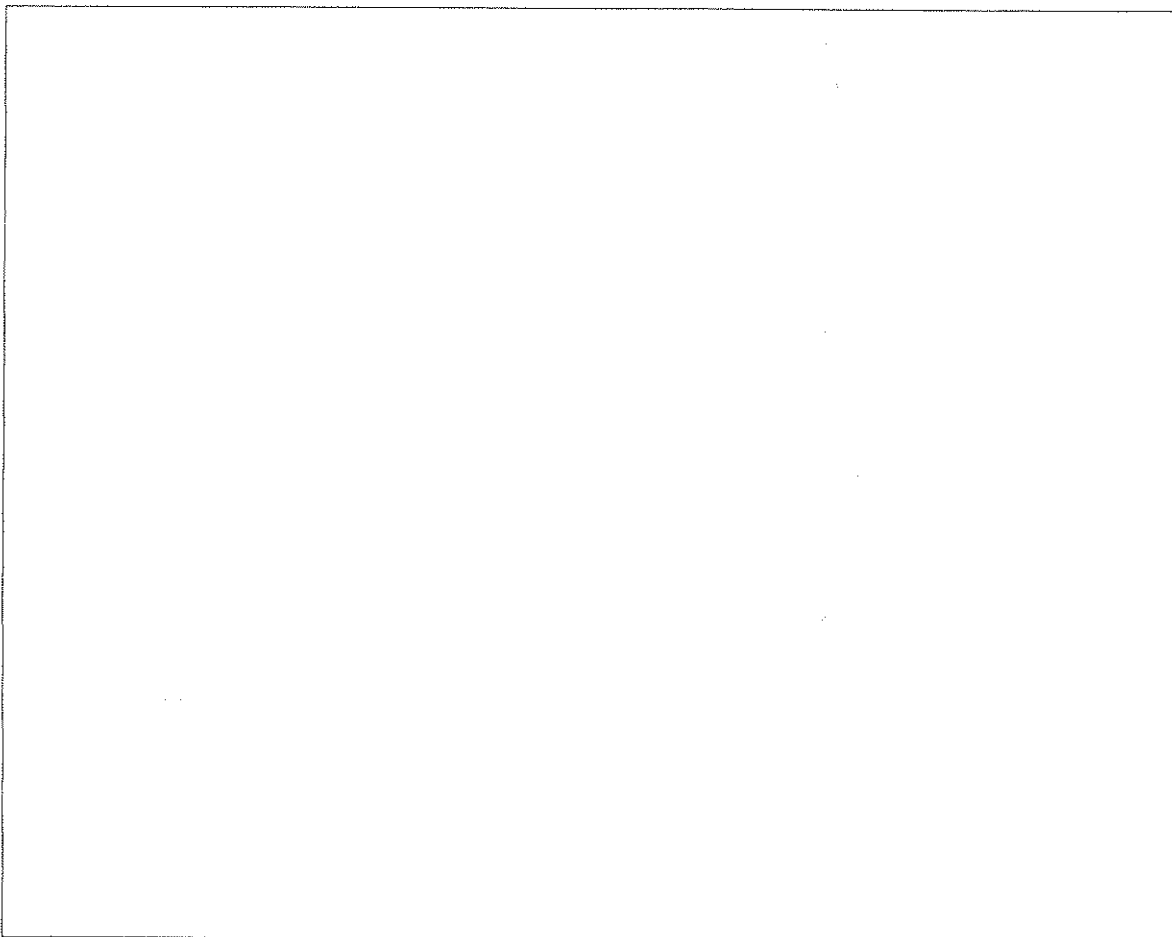
MoS_4^{2-} : _____

Navn:

Kode: NOR

c. En løsning som ved start inneholder $2,0 \times 10^{-7}$ M MoS_4^{2-} hydrolyserer i et lukket system. Produktet H_2S produseres inntil likevekten innstilles. Beregn likevektskonsentrasjonene av $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ og alle de fem Mo-anionene (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} og MoS_4^{2-}). Se bort fra at H_2S kanskje ioniserer til HS^- under visse pH-betingelser. (Du får 1/3 av poengene for å skrive opp de seks uavhengige ligningene som kan brukes til å løse problemet og 2/3 av poengene for beregning av de korrekte konsentrasjonene.)

i. Skriv de seks uavhengige ligningene som kan brukes til å løse problemet.



Navn:

Kode: NOR

ii. Beregn de seks konsentrasjonene ved å gjøre rimelige antagelser. Oppgi svarene med to gjeldende sifre.

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

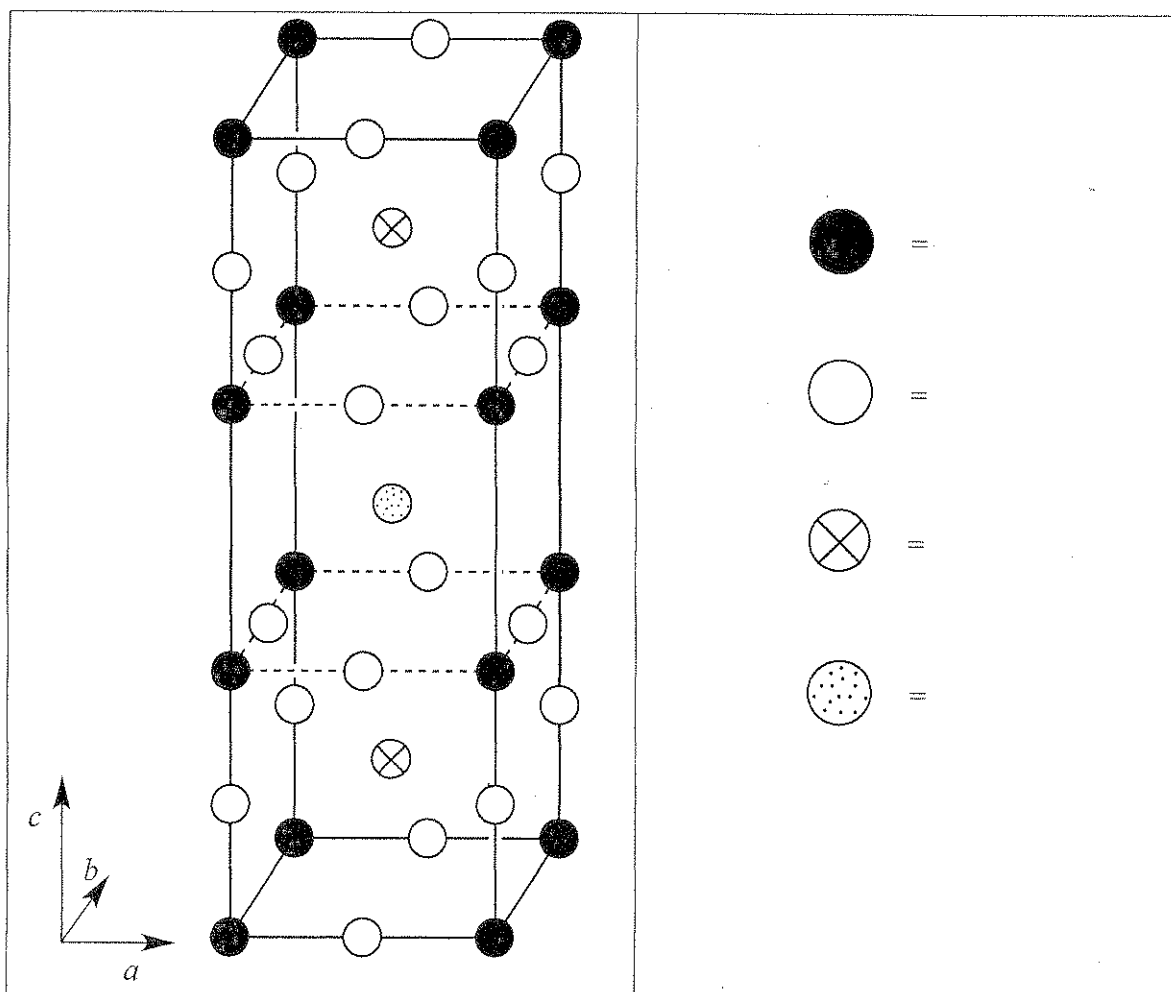
Oppgave 4

7.8% av poengene

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

På 1980-tallet ble det oppdaget en klasse med keramiske materialer som er superledende ved 90 K, en usedvanlig høy temperatur for slike materialer. En type av slikt materiale kalles "YBCO" og inneholder yttrium, barium, kobber og oksygen. Det har formell sammensetningen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, men den faktiske sammensetningen er variabel i henhold til formelen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

a. En enhetscelle av den idealiserte krystallstrukturen til YBCO er vist nedenfor. Identifiser hvilke kuler i strukturen som svarer til de forskjellige grunnstoffene.



Navn:

Kode: NOR

Den reelle strukturen er faktisk ortorombisk ($a \neq b \neq c$), men tilnærmet tetragonal med $a \approx b \approx (c/3)$.

b. En prøve av YBCO med $\delta = 0,25$ ble undersøkt ved hjelp av røntgendiffraksjon med Cu K α stråling ($\lambda = 154,2$ pm). Diffraksjonsmaksimum med minst vinkel ble observert ved $2\theta = 7,450^\circ$. Beregn verdier for a og c ved å anta at $a = b = (c/3)$.

$a =$

$c =$

c. Estimer tettheten til prøven av YBCO (med $\delta = 0,25$) i g cm^{-3} . Hvis du ikke har funnet verdier for a og c fra delspørsmål (b) bruker du $a = 500$. pm og $c = 1500$. pm.

Tetthet =

Navn:

Kode: NOR

d. Gassbobler (identifisert som O_2 ved hjelp av gasskromatografi) kan observeres når YBCO løses i 1,0 M vandig HCl. Etter koking i 10 min (for å fjerne oppløste gasser) reagerer løsningen med overskudd av KI-løsning og blir gulbrun. Denne løsningen kan titreres med tiosulfatløsning ved å bruke stivelse som indikator. Hvis YBCO tilsettes direkte til en løsning som inneholder både 1,0 M KI og 1,0 M HCl under Ar blir løsningen gulbrun, men ingen gassutvikling kan observeres.

i. Skriv en balansert reaksjonslikning (netto ionelikning) for reaksjonen der fast $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ løses i vandig HCl under utvikling av O_2 .

ii. Skriv en balansert reaksjonslikning (netto ionelikning) for reaksjonen der løsningen fra (i) reagerer med overskudd KI i sur løsning etter at oksygenet er drevet ut.

Navn:

Kode: NOR

iii. Skriv en balansert reaksjonslikning (netto ionelikning) for reaksjonen der løsningen fra (ii) titreres med tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Skriv en balansert reaksjonslikning (netto ionelikning) for reaksjonen der fast $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ løses i vandig HCl som inneholder overskudd av KI under argonatmosfære.

Navn:

Kode: NOR

e. To identiske prøver av YBCO med en ukjent verdi for δ ble fremstilt. Den første prøven ble løst i 5 mL av 1,0 M vandig HCl under utvikling av O_2 . Etter koking for å fjerne gass, nedkjøling og tilsetning av 10 mL 0,7 M KI-løsning under Ar ble det titrert med tiosulfat med stivelse som indikator, og det trengtes $1,542 \times 10^{-4}$ mol tiosulfat. Den andre prøven av YBCO ble tilsatt direkte under Ar til 7 mL av en løsning som inneholdt 1,0 M KI og 0,7 M HCl. Titrering av denne løsningen krevde $1,696 \times 10^{-4}$ mol tiosulfat for å nå endepunktet.

i. Beregn antall mol Cu i hver av prøvene med YBCO.

ii. Beregn verdien av δ for hver av prøvene med YBCO.

$\delta =$

Oppgave 5

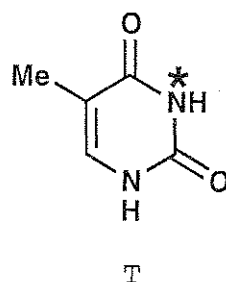
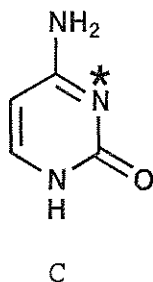
7.0 % av poengene

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

Deoksyribonukleinsyre (DNA) er en av de grunnleggende byggesteinene for alt liv. Denne oppgaven handler om de forskjellige måtene molekylstrukturen til DNA kan modifiseres på, både i naturen og på måter forskere har tenkt ut.

a. Betrakt pyrimidinbasene cytosin (C) og thymin (T). N-3 atomet (merket med en *) i én av disse basene fungerer som en nukleofil når enkelttrådet DNA alkyleres, mens det tilsvarende atomet i den andre basen ikke gjør det.

i. **Angi** (ved å ringe rundt) hvilken base, C eller T, som har det mest nukleofile N-3 atomet.



(i)

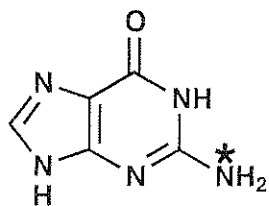
C

T

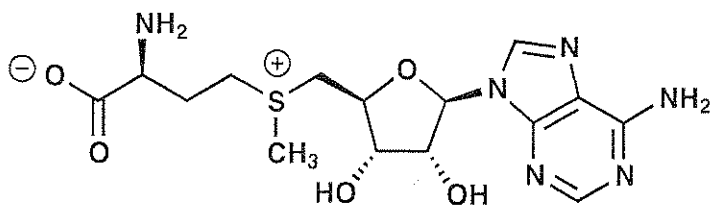
ii. **Tegn** to resonansstrukturer for det molekylet du valgte for å begrunne svaret ditt. Resonansstrukturene skal være forskjellige fra strukturene over. Indiker alle formelle ladninger på strukturene.

(ii)

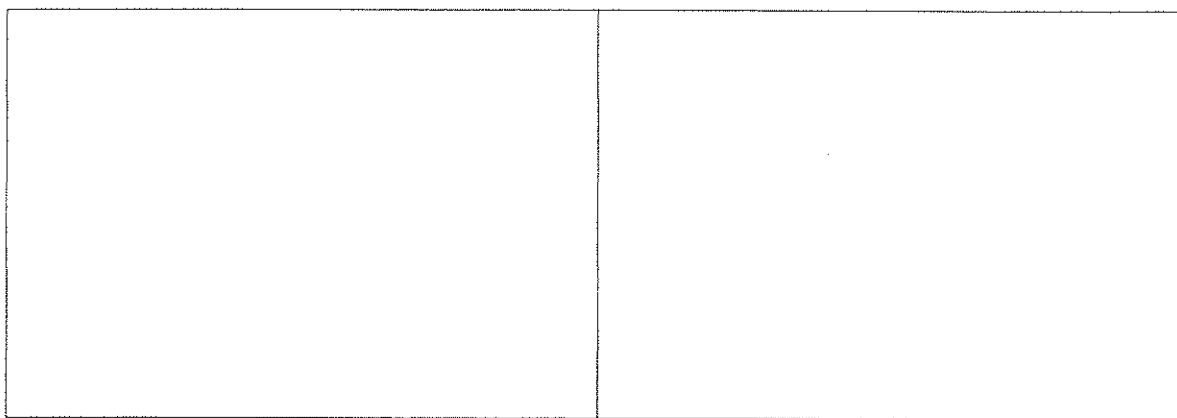
b. En vanlig modifikasjon av DNA som finner sted i naturen er metylering av guanin i posisjonen indikert med en * i strukturen under ved reaksjon med *S*-adenosyl metionin (SAM). **Tegn** strukturene til begge produktene man får når guanin reagerer med SAM.



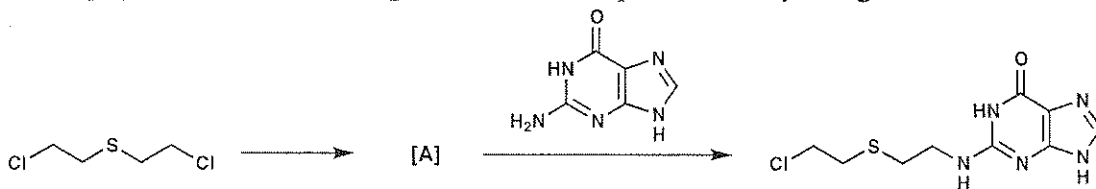
G



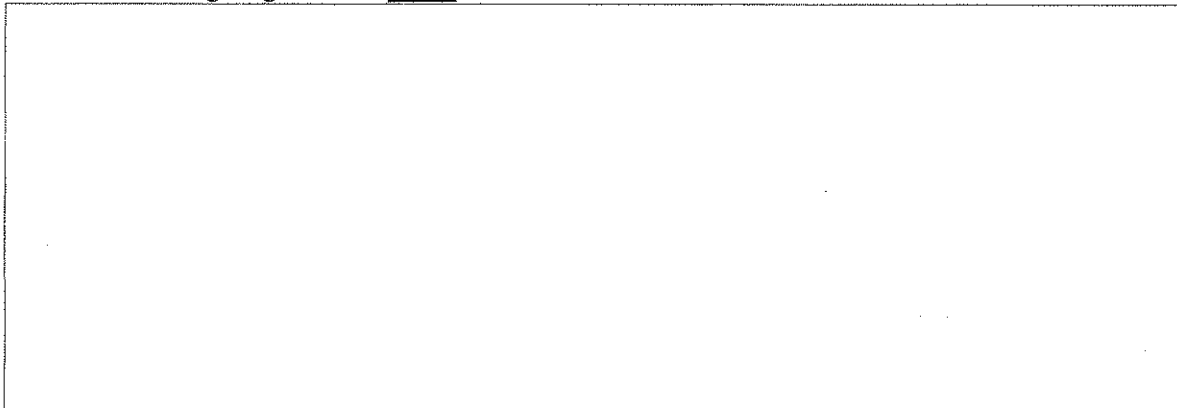
SAM



c. Sennepegass var et av de tidligste menneskeskapt DNA-alkyleringsmidlene.



Sennepegass danner først et reaktivt intermediat A i en intramolekylær reaksjon. Dette intermedietet alkylerer så DNA, noe som gir et nukleinsyrederivat som for eksempel det som er vist i ligningen over. **Tegn** strukturen til det reaktive intermedietet A.

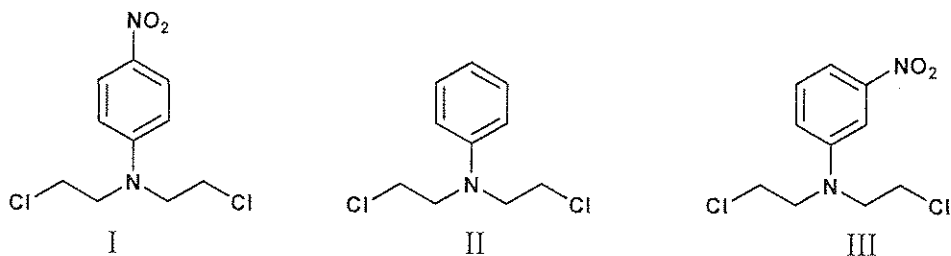


Navn:

Kode: NOR

d. Nitrogenholdige sennepsgassanaloger reagerer på samme måte som den svovelholdige sennepsgassen i del c. Reaktiviteten til disse forbindelsene kan modifiseres ved å variere den tredje substituenten på nitrogenatomet. Generelt er reaktiviteten til en nitrogenholdig sennepsgassanalog høyere jo mer nukleofilt det sentrale nitrogenatomet er. **Velg** hvilken sennepsgassanalog som henholdsvis er mest og minst reaktiv for hver av de følgende gruppene av tre sennepsgassanaloger.

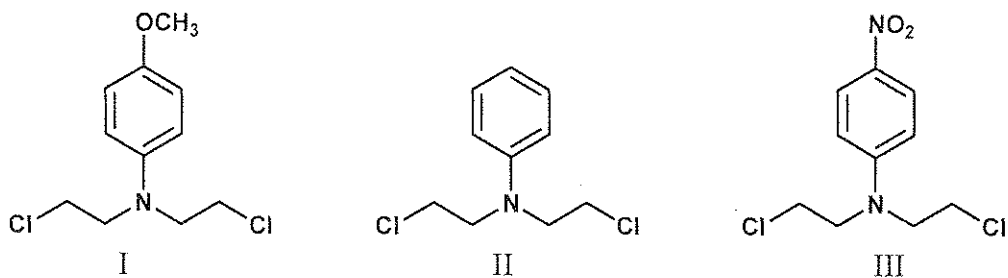
i.



MEST REAKTIV:

MINST REAKTIV:

ii.



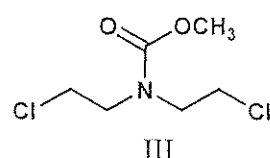
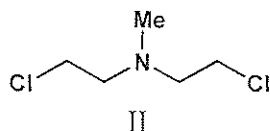
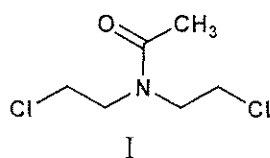
MEST REAKTIV:

MINST REAKTIV:

Navn:

Kode: NOR

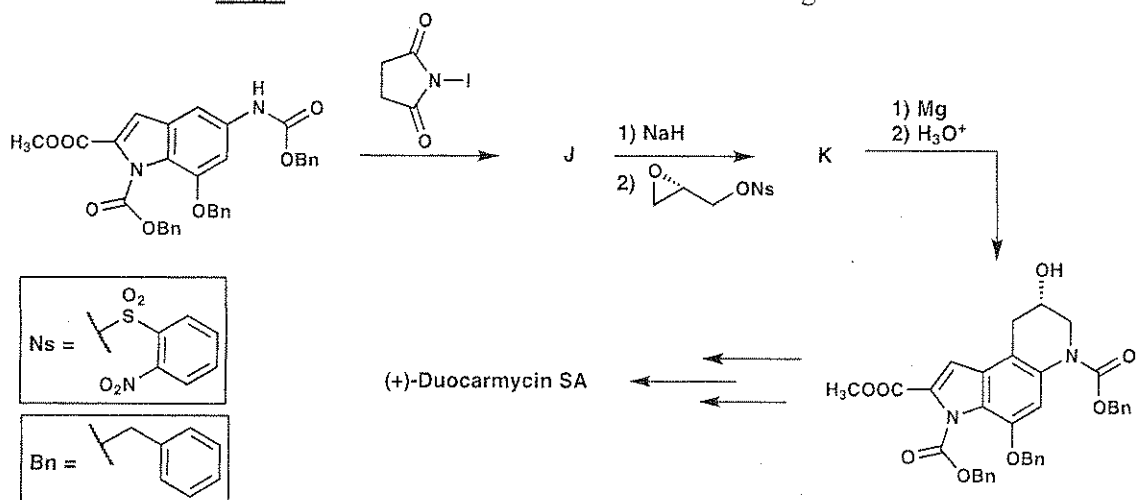
iii.



MEST REAKTIV:

MINST REAKTIV:

e. Noen naturstoffer fungerer som DNA-alkyleringsmidler, og kan på grunn av deres antitumoreffekt ha potensial som kreftlegemidler. Duocarmycinene er ett eksempel på en slik klasse naturstoffer. Diagrammet nedenfor viser en asymmetrisk totalsyntese av en slik forbindelse. Tegn strukturene til de isolerbare stoffene **J** og **K**.



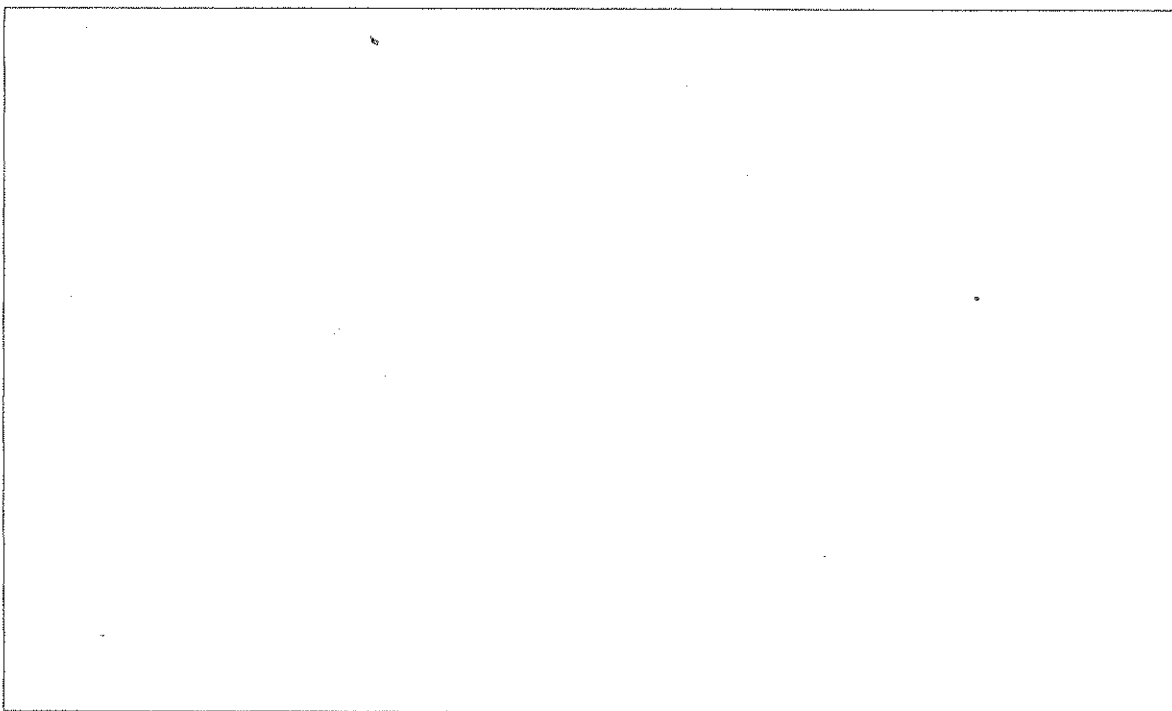
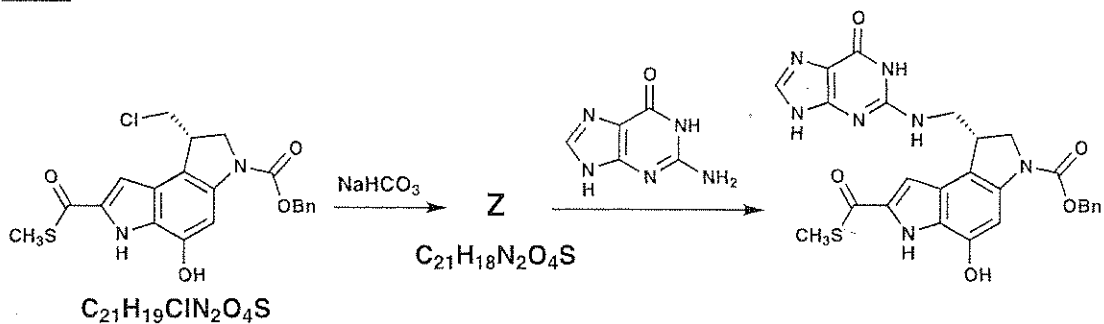
J	K
----------	----------

Navn:

Kode: NOR

f. Den samme forskningsgruppa har laget noen små molekyler for å studere virkningsmekanismen til duocarmycin. Tioesteren under er en av disse forbindelsene.

Tegn strukturen til det reaktive intermedietet **Z**.

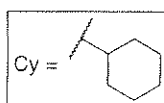
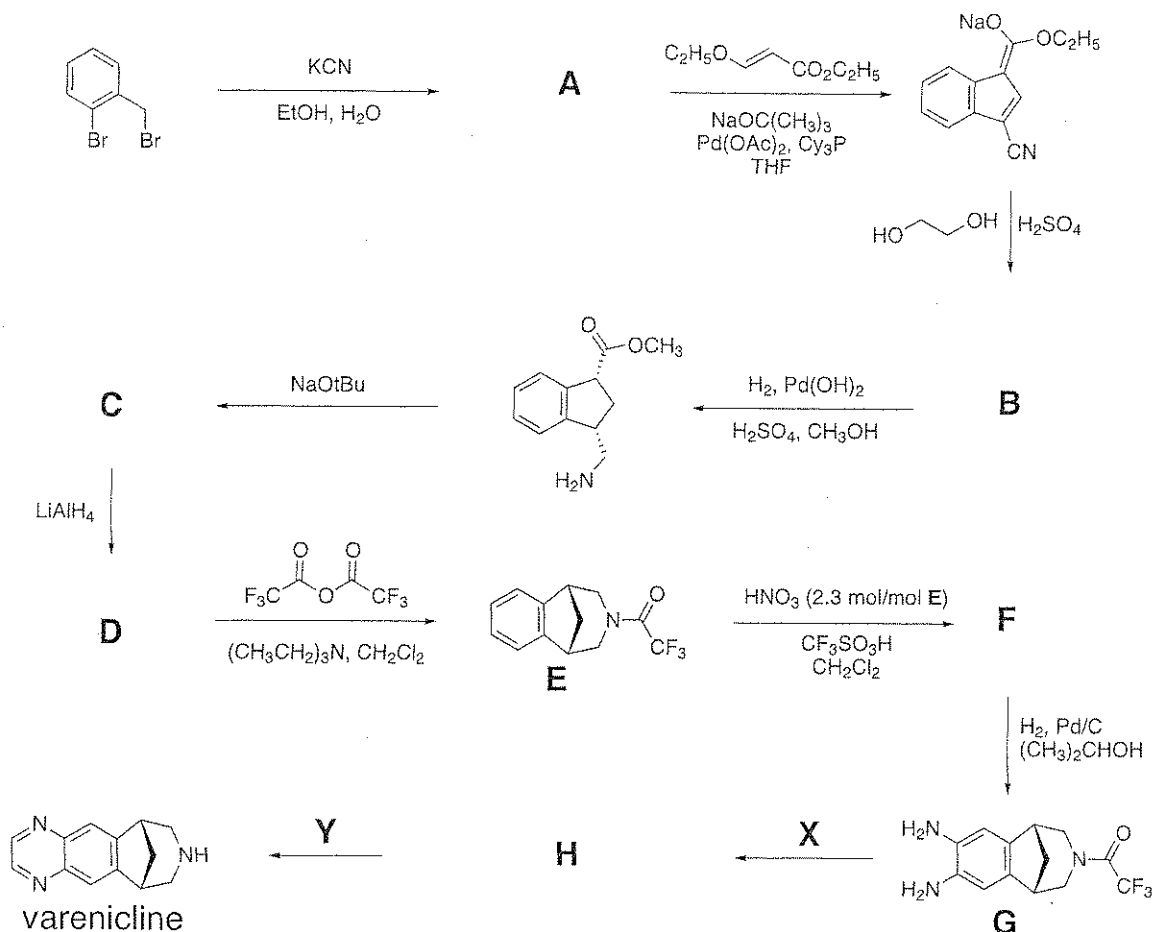


Oppgave 6

6.6 % av poengene

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

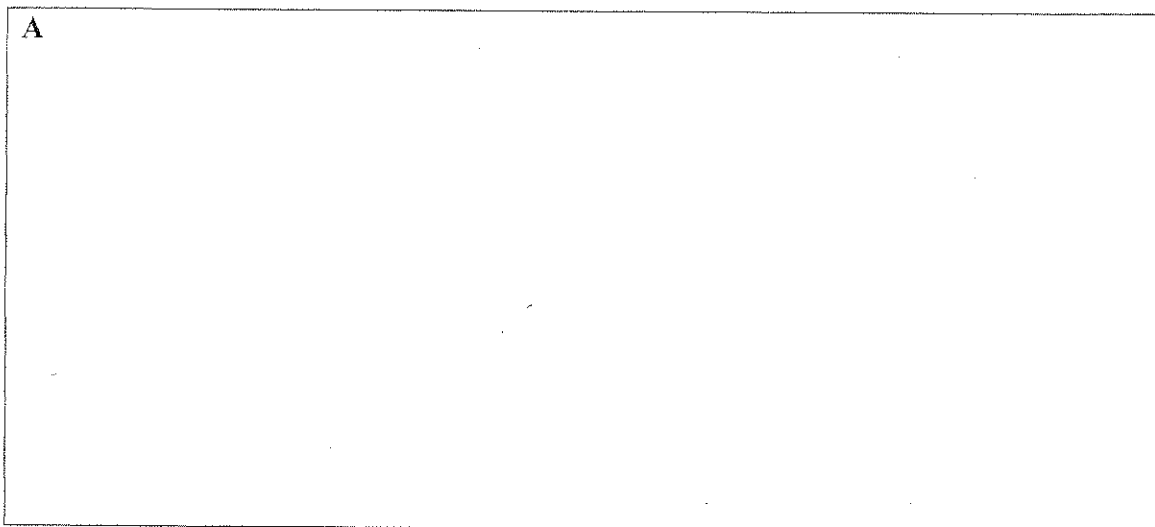
Vareniclin er et legemiddel som brukes mot røyke-/nikotinavhengighet, og kan syntetiseres som vist under. Alle de ukjente forbindelsene (A-G) er elektrisk nøytrale, isolerbare stoffer.



Navn:

Kode: NOR

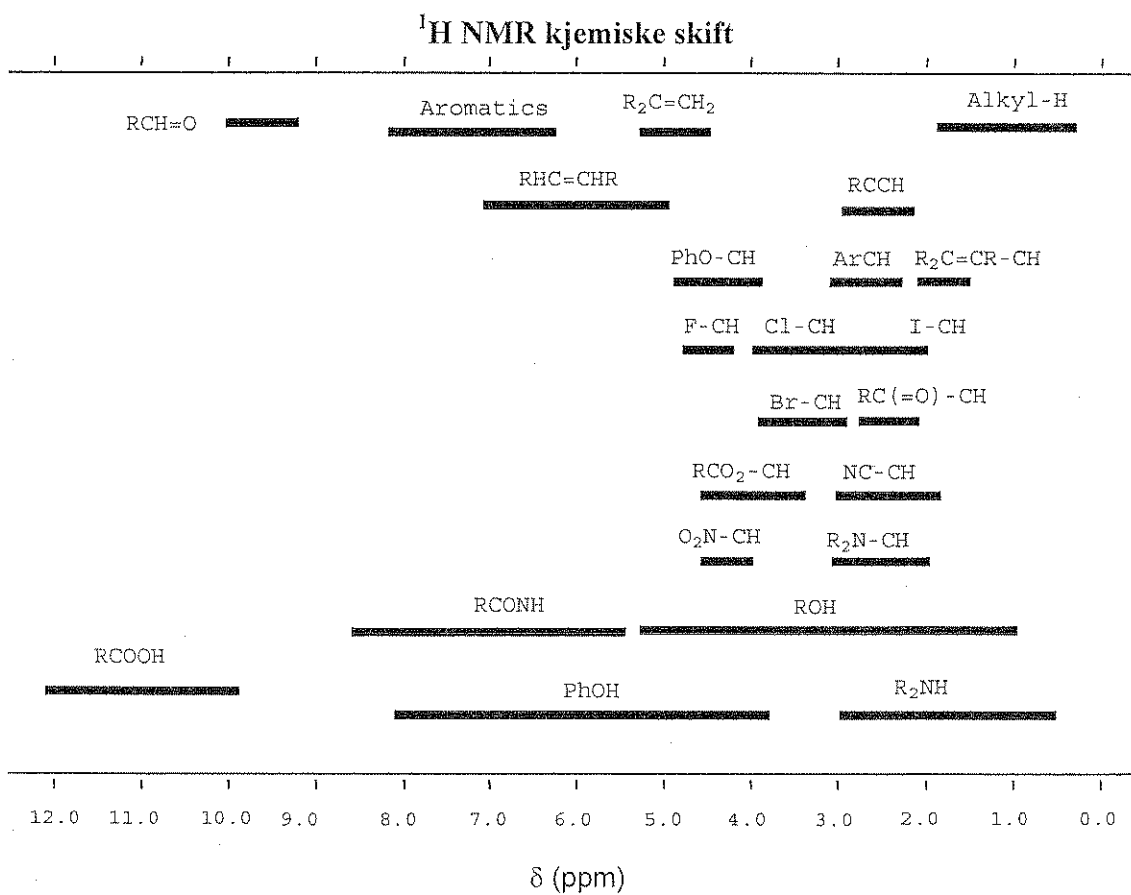
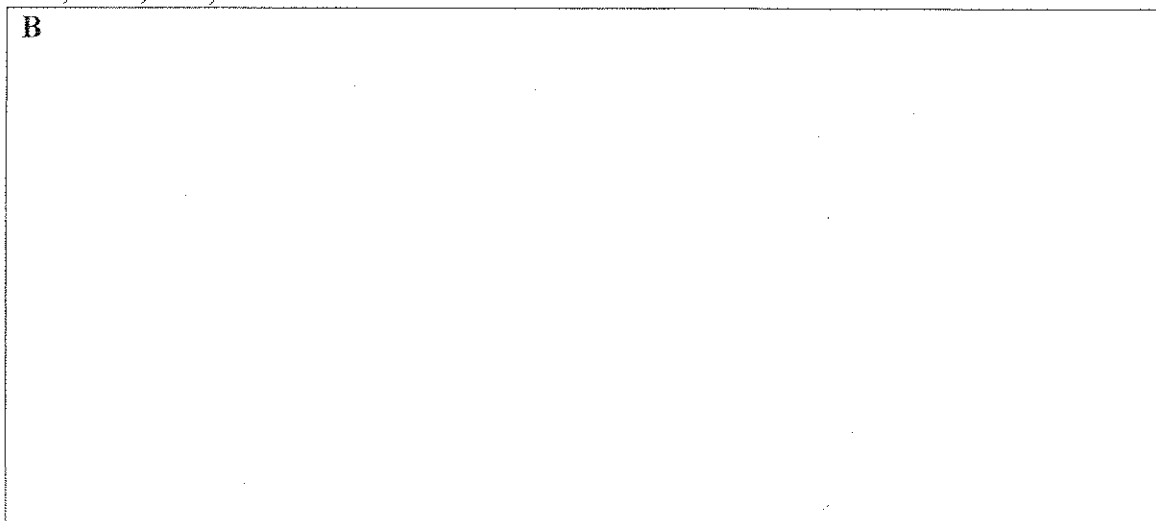
a. Foreslå en struktur for forbindelse A.



Navn:

Kode: NOR

b. Foreslå en struktur for forbindelse **B** som er i samsvar med følgende $^1\text{H-NMR}$ data: δ 7,75 (singlett, 1H), 7,74 (dublett, 1H, $J = 7,9$ Hz), 7,50 (dublett, 1H, $J = 7,1$ Hz), 7,22 (multiplett, 2 ikke-ekvivalente H-atomer), 4,97 (triplett, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplett, 2H, $J = 7,8$ Hz)



Navn:

Kode: NOR

c. Foreslå en struktur for hver av forbindelsene **C**, **D** og **F**.

C	D
F	

d. Foreslå hvilke reagenser **X** og **Y** som trengs for å omdanne forbindelse **G** til *vareniclin*, og oppgi strukturen til det isolerbare mellomproduktet **H**.

X	Y
H	

Oppgave 7

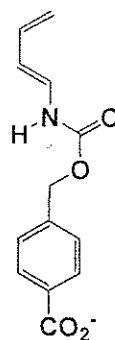
7.5 % av poengene

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

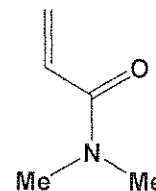
Et kunstig enzym har blitt designet slik at det binder de to substratene vist under (dien og dienofil) og katalyserer en Diels-Alder reaksjon mellom dem.

a. Det er åtte mulige produkter i en Diels-Alder reaksjon mellom disse to molekylene dersom enzymet ikke er til stede.

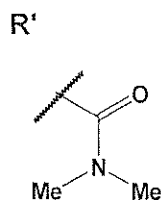
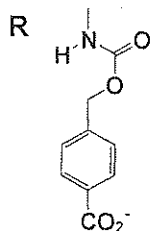
i. Tegn strukturene til to av de mulige reaksjonsproduktene, som i tillegg skal være **regioisomerer**, i boksene under. Bruk (—) og (.....) til å indikere stereokjemien til hvert produkt på tegningene. Bruk **R** og **R'**, som er definert under, til å representere substituentene som ikke tar direkte del i reaksjonen.



diene



dienophile



--	--

Navn:

Kode: NOR

ii. Tegn strukturene til to av de mulige reaksjonsproduktene, som i tillegg er **enantiomerer**, i boksene under. Bruk (—) og (.....) til å indikere stereokjemien til hvert produkt på tegningene. Bruk samme **R** og **R'** som i del (i).

--	--

iii. Tegn strukturene til to av de mulige reaksjonsprodukter, som i tillegg er **diastereomerer**, i boksene under. Bruk (—) og (.....) til å indikere stereokjemien til hvert produkt på tegningene. Bruk samme **R** og **R'** som i del (i).

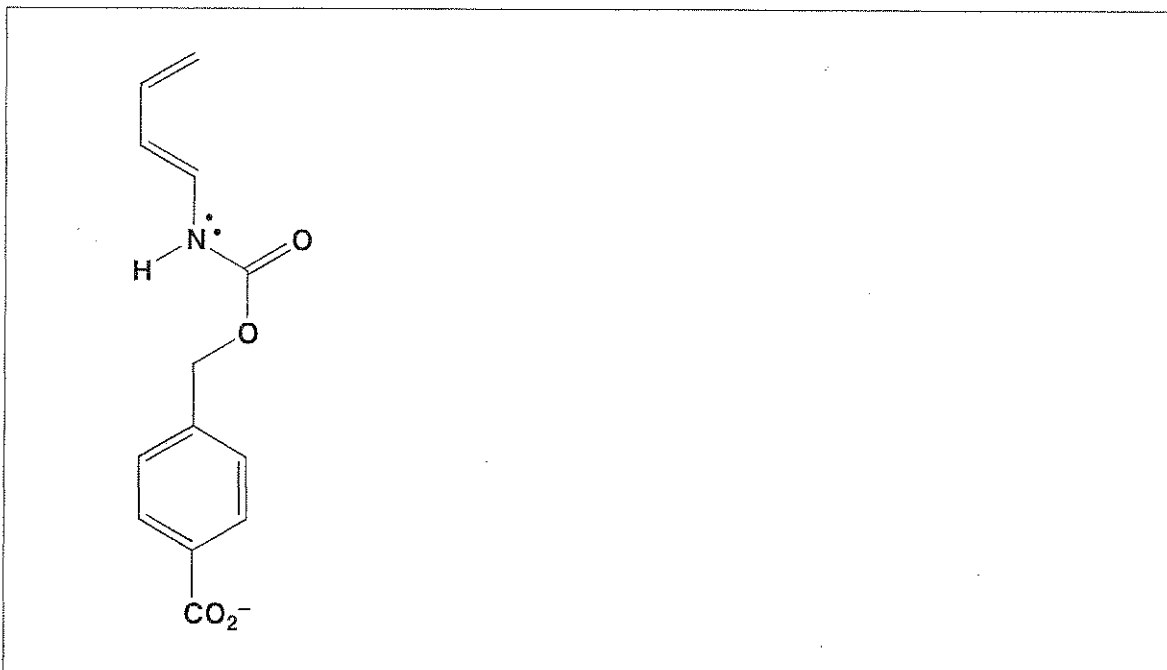
--	--

Navn:

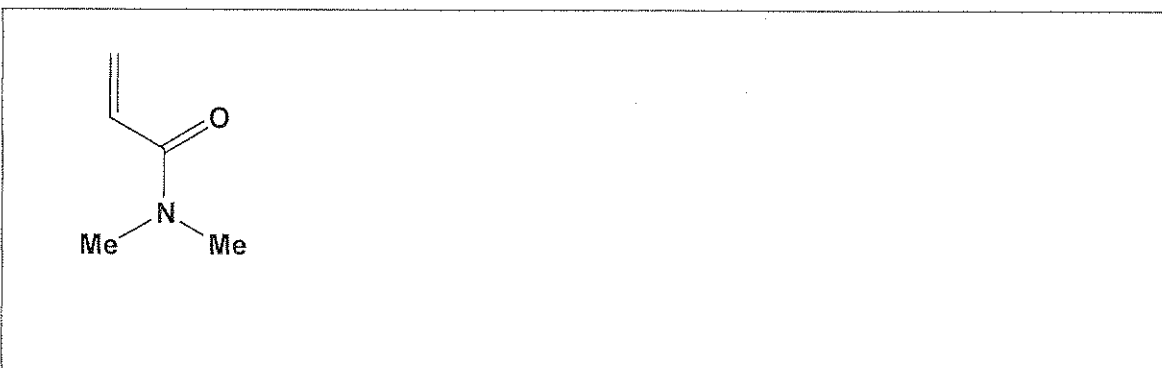
Kode: NOR

b. Reaksjonshastigheten og regioselektiviteten til en Diels-Alder reaksjon avhenger av hvordan sidegruppene påvirker elektronfordelingen i de to reaktantene. Strukturene til dienet og dienofilen fra del a er gitt under.

i. Sett en ring rundt det karbonatomet i dienet som har forhøyet elektrontetthet, og som derfor fungerer som elektron donor i reaksjonen. Tegn en alternativ resonansstruktur for dienet i boksen under som begrunnelse for svaret ditt. Marker alle formelle ladninger på atomene i resonansstrukturen som er forskjellige fra null.



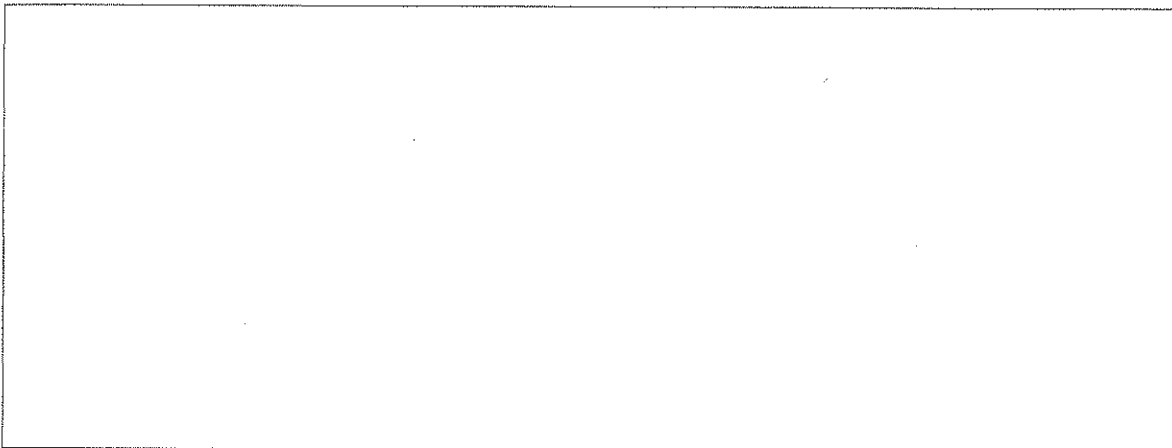
ii. Sett en ring rundt det karbonatomet i dienofilen som har lav elektrontetthet, og som derfor fungerer som elektronakseptor i reaksjonen. Tegn en alternativ resonansstruktur for dienofilen i boksen under som begrunnelse for svaret ditt. Marker alle formelle ladninger på atomene i resonansstrukturen som er forskjellige fra null.



Navn:

Kode: NOR

iii. Avgjør hvilken regioisomer som er hovedproduktet i den ikke-katalyserte Diels-Alder reaksjonen mellom dienet og dienofilen basert på svarene dine på del (i) og (ii). Tegn strukturen til hovedproduktet i boksen under. Du behøver ikke å inkludere stereokjemien til forbindelsen.

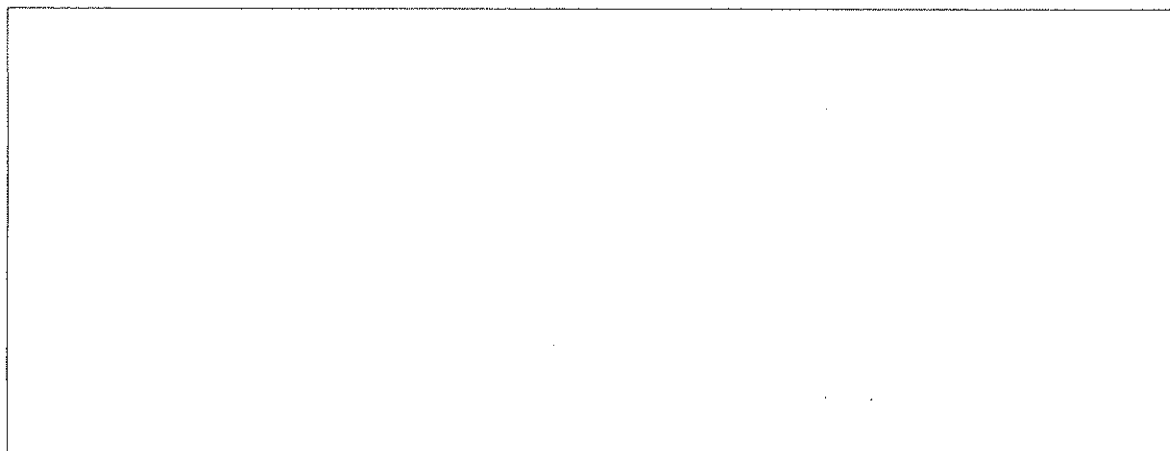
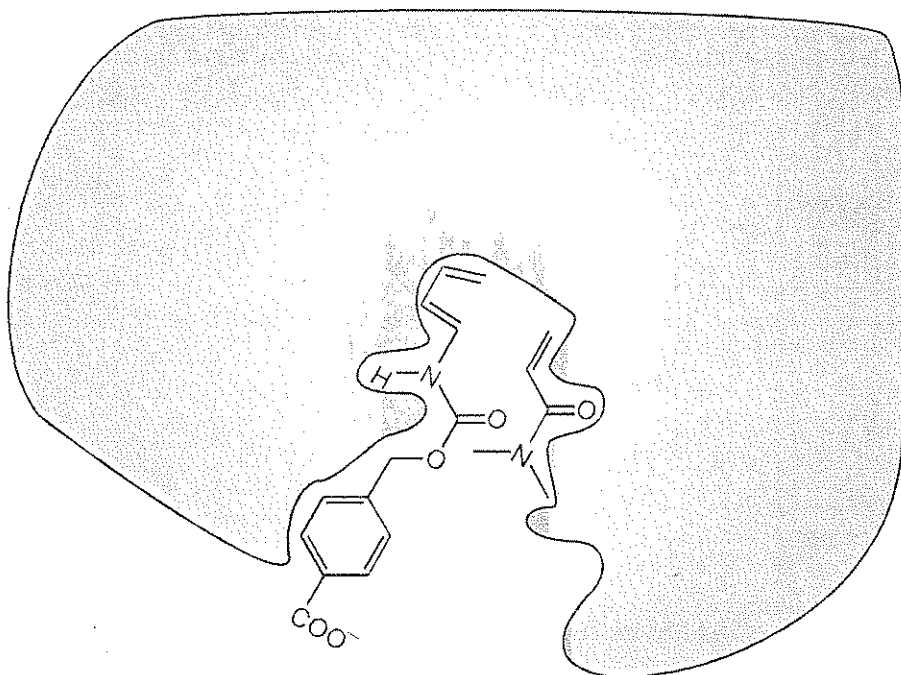


Navn:

Kode: NOR

c. Figuren under viser hvordan Diels-Alder reaktantene er bundet til det aktive setet i det kunstige enzymet før overgangstilstanden er nådd. Det grå området representerer et tverrsnitt av enzymet. Dienofilen befinner seg **under** tverrsnittplanet og dienet **over** tverrsnittplanet når de er bundet til det aktive setet som vist under.

Tegn strukturen til reaksjonsproduktet i den enzym-katalyserte reaksjonen i boksen under. Indiker stereokjemien til produktet på tegningen, og bruk samme **R** og **R'** som du gjorde i oppgave a.



Navn:

Kode: NOR

d. Vurder følgende utsagn om enzymer (kunstige eller naturlig forekommende). For hvert utsagn skal du avgjøre om utsagnet er Sant eller Usant (ring rundt «Sant» eller «Usant»).

i. Enzymer binder seg sterkere til overgangstilstanden enn de gjør til reaktantene eller reaksjonsproduktene.

Sant **Usant**

ii. Enzymer forandrer likevektskonstanten til reaksjonen slik at mer produkt dannes.

Sant **Usant**

iii. Enzymatisk katalyse øker alltid aktiveringsentropien til reaksjonen sammenlignet med den ikke-katalyserte reaksjonen.

Sant **Usant**

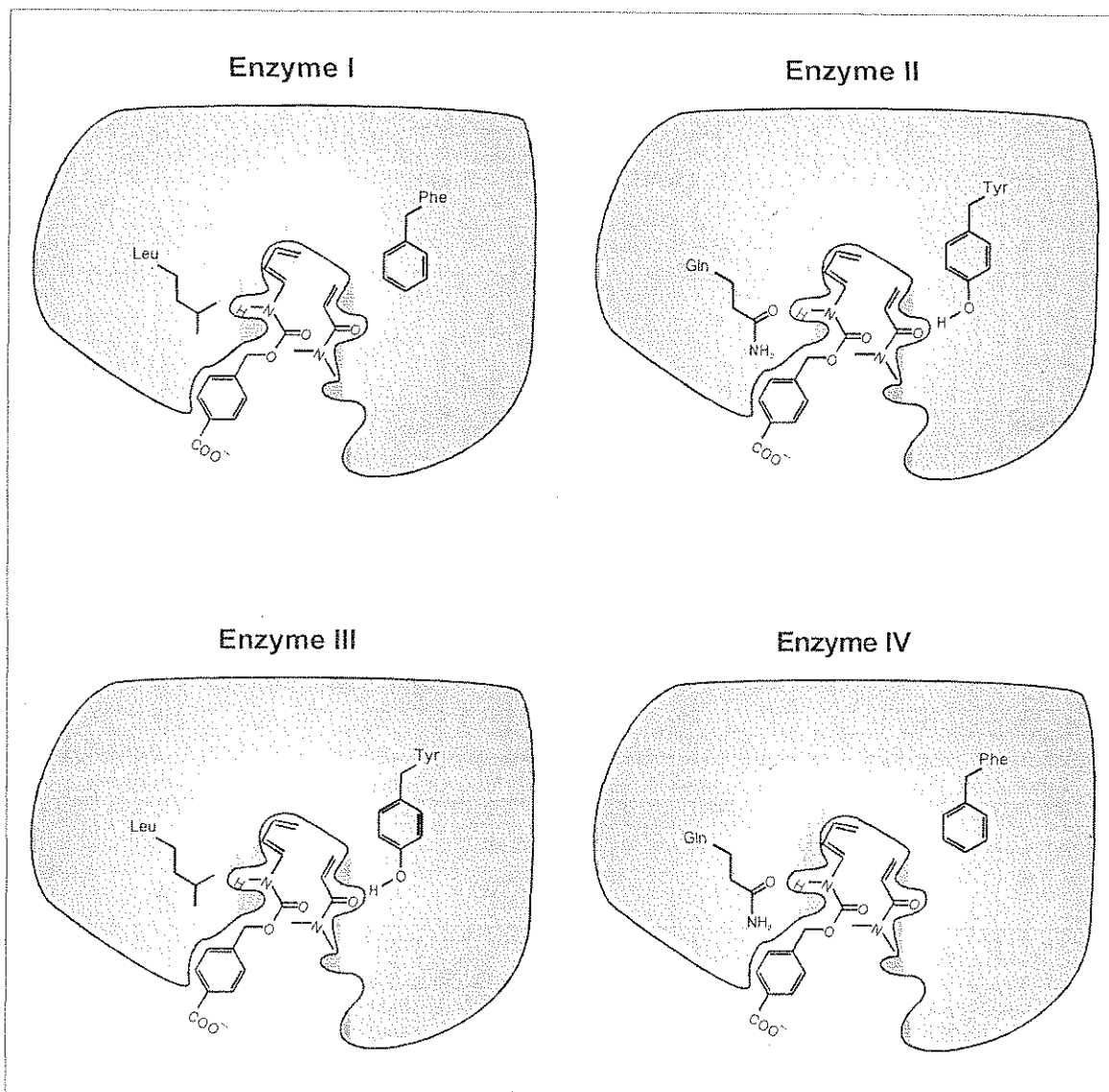
Navn:

Kode: NOR

e. Modifiserte versjoner av de kunstige enzymene med forskjellige katalytiske aktiviteter har blitt framstilt (enzymene I, II, III og IV i figuren under). To sidekjeder som varierer mellom de forskjellige enzymene er uthevet. Anta at de funksjonelle gruppene på enzymet som er vist under befinner seg romlig nært de delene av reaktantene de passer til når overgangstilstanden dannes i det aktive setet.

Hvilket av disse fire enzymene vil gi den største økningen i reaksjonshastighet for Diels-Alder reaksjonen sammenlignet med den ikke-katalyserte reaksjonen?

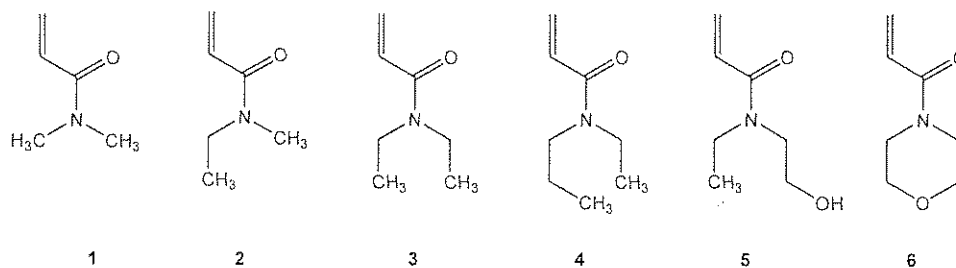
Enzym nummer:



Navn:

Kode: NOR

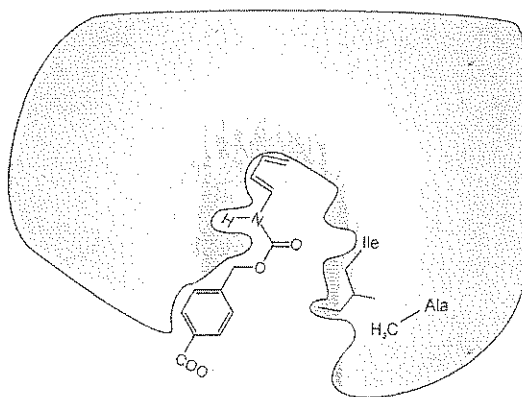
f. Substratspesifisiteten til de kunstige enzymene V og VI (se under) har blitt undersøkt ved å bruke dienofilene 1-6 vist under.



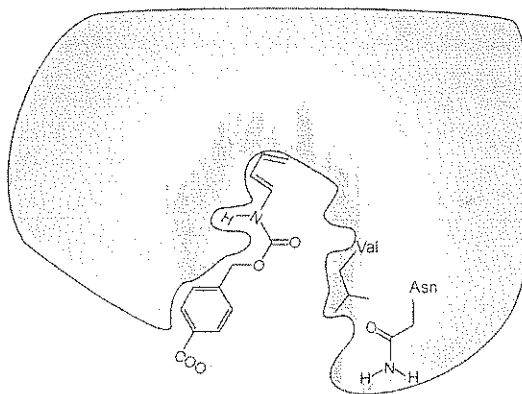
Dienofil **nr. 1** reagerte raskest i reaksjonen katalysert av det kunstige enzymet **V** (se under). Det kunstige enzymet **VI** katalyserte imidlertid reaksjonen raskest med en annen dienofil. Hvilken av de seks dienofilene over vil reagere raskest i Diels-Alder reaksjonen katalysert av **enzym VI**?

Dienofil nummer:

Enzyme V



Enzyme VI

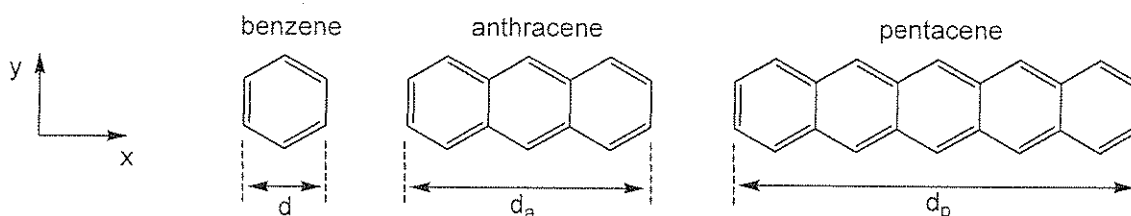


Oppgave 8

8.3% av poengene

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

Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH-forbindelser) bidrar til luftforurensning, brukes i organiske lysdioder og finnes i det interstellare rommet. Denne oppgaven handler om såkalte lineære PAH-forbindelser. Mens lengden kan variere, har de det til felles at de alle er like brede som ett enkelt benzenmolekyl. Benzen, antracene og pentacene er noen eksempler på slike forbindelser (se under). Deres fysiske og kjemiske egenskaper avhenger av i hvilken grad π -elektronskyen er delokalisert over molekylet.



a. Avstanden mellom to motstående sider av en benzenring er $d = 240$ pm. Bruk denne opplysningen til å anslå lengden av henholdsvis et antracene- og et pentacenmolekyl, d_a og d_p .

For antracene, $d_a =$

For pentacene, $d_p =$

b. Anta for enkelthets skyld at π -elektronene i benzen befinner seg innenfor et kvadratisk område. Anta videre at elektronene i det konjugerte π -systemet til PAH-forbindelsene kan modelleres som frie partikler i en todimensjonal rektangulær boks i x-y planet.

For elektroner i en todimensjonal boks langs x- og y-aksene er de kvantiserte energitilstandene til elektronene gitt ved

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

Navn:

Kode: NOR

I likningen ovenfor er n_x og n_y kvantetallene for energitilstanden, og de kan være heltall mellom 1 og ∞ . Her er h Plancks konstant, m_e er massen til elektronet og L_x og L_y er dimensjonene (størrelsen) til boksen.

I denne oppgaven antar vi at π -elektronene i PAH-forbindelsene er partikler i en todimensjonal boks. I dette tilfellet er kvantetallene n_x og n_y **uavhengige**.

i. I denne oppgaven kan du anta at benzen-enheten er kvadratisk med lengden d både i x - og y -retning. Finn en formel for den kvantiserte energien til lineære PAH-forbindelser som en funksjon av kvantetallene, n_x og n_y , lengden, d , antallet ringer som henger sammen, w , og naturkonstantene h og m_e .

ii. Energinivådiagrammet nedenfor er for pentacen og viser kvalitativt energinivåene og kvantetallene n_x , n_y , for alle nivåene som er fylt av π -elektroner, samt det laveste ikke-fylte nivået. Elektroner med motsatt spinn er vist som piler som peker opp eller ned. Nivåene er markert med kvantetallene (n_x ; n_y).

Pentacen:

— (3; 2)
↑↓ (9; 1)
↑↓ (2; 2)
↑↓ (1; 2)
↑↓ (8; 1)
↑↓ (7; 1)
↑↓ (6; 1)
↑↓ (5; 1)
↑↓ (4; 1)
↑↓ (3; 1)
↑↓ (2; 1)
↑↓ (1; 1)

Energivådiagrammet for antracen er vist nedenfor. Husk at enkelte energivåer kan ha samme energi. Fyll ut energivådiagrammet med korrekt antall opp- og nedpiler for å representere π -elektroner i antracen. De tomme plassene i parentes i diagrammet er kvantetallene n_x, n_y , verdier som du også må bestemme. Fyll tomrommene med korrekte verdier av $(n_x; n_y)$ for hvert fylte energivå og det laveste ikke-fylte energivået.

Antracen:

— (;)

— (;) — (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

iii. Bruk denne modellen til å lage et energivådiagram for benzen og fyll de korrekte energivåene med elektroner. Inkluder energivåer opp til og med det laveste ikke-fylte energivå. Merk hvert energivå i diagrammet med de korresponderende verdier for n_x, n_y . Det er ikke nødvendigvis slik at partikkel-i-boks-modellen som anvendes her gir samme energivåer som andre modeller.

iv. Det er ofte slik at reaktiviteten til PAH-forbindelser er omvendt proporsjonal med energiforskjellen ΔE mellom det høyeste energinivået fylt med π -elektroner og det laveste ikke-fylte energinivået. Beregn energiforskjellen ΔE (i Joule) mellom det høyeste fylte energinivået og det laveste ikke-fylte energinivået for benzen, antracen og pentacen. Bruk dine resultater fra delspørsmål ii) og iii) for henholdsvis antracen og benzen, eller bruk (2, 2) for det høyeste fylte energinivået og (3, 2) for det laveste ikke-fylte energinivået for disse to molekylene (dette er ikke nødvendigvis de korrekte verdiene).

ΔE for benzen:

ΔE for antracen:

ΔE for pentacen:

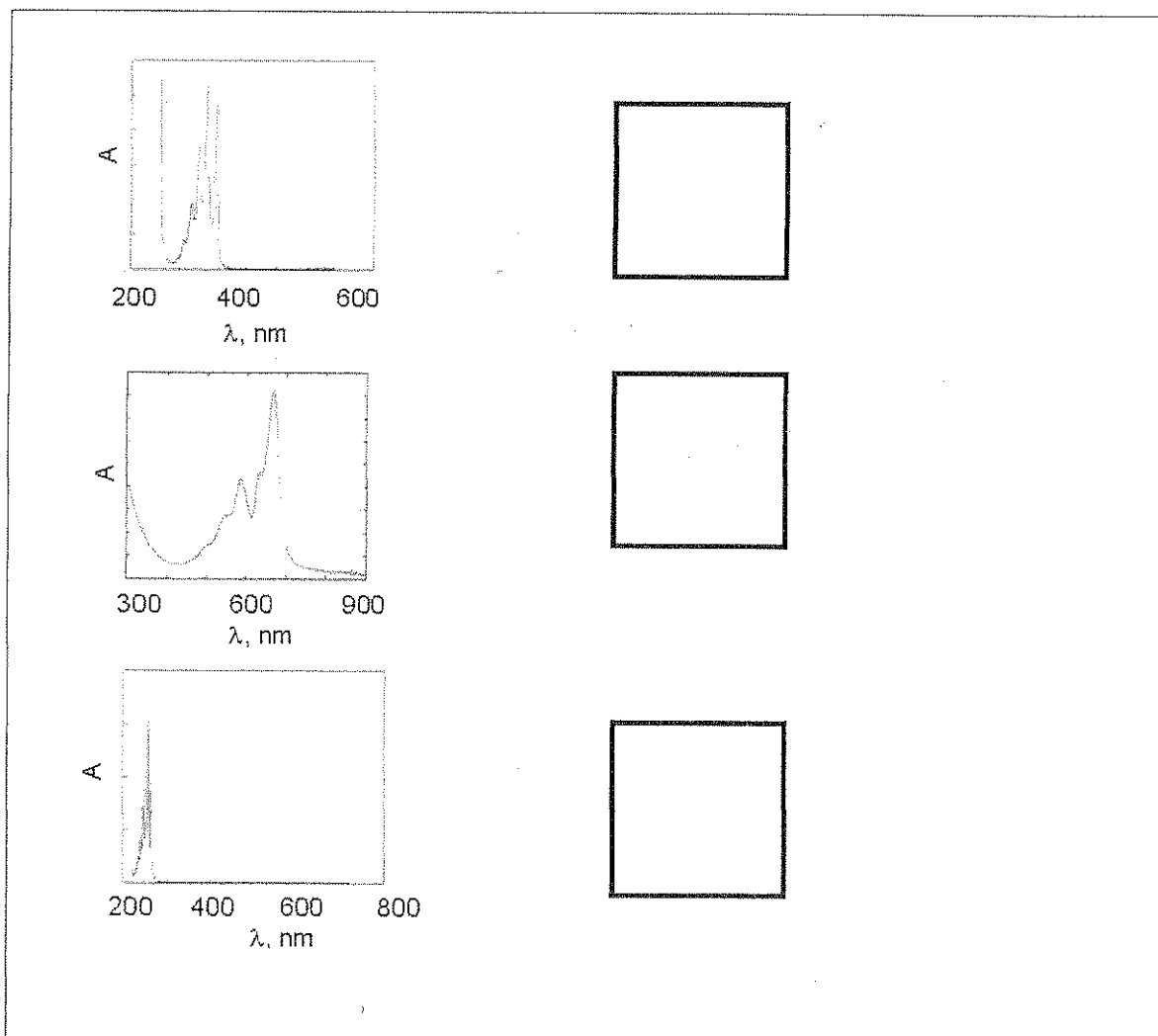
Navn:

Kode: NOR

Ranger benzen (**B**), antracen (**A**) og pentacen (**P**) i økende rekkefølge med hensyn på reaktivitet ved å plassere bokstavforkortelsene fra venstre mot høyre i boksen nedenfor.

Minst reaktiv -----> Mest reaktiv

v. Elektronabsorpsjonsspektra (molar absorpsjon vs. bølgelengde) for benzen (**B**), antracen (**A**), and pentacen (**P**) er vist nedenfor. Basert på en kvalitativ forståelse av partikkel-i-boks-modellen skal du indikere hvilket molekyl som samsvarer med hvilket spektrum ved å fylle inn korrekt bokstav i boksen til høyre.

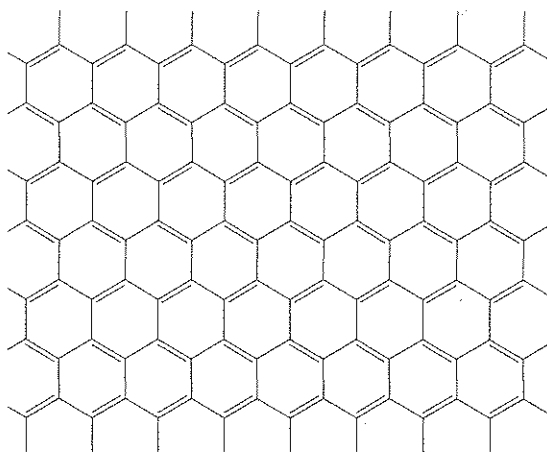


c. Graphen er et todimensjonelt lag av karbonatomer. Atomene er ordnet i samme type mønster som en bikube. Vi kan betrakte graphen som et polyaromatisk hydrokarbon som er praktisk talt uendelig i utstrekning i begge retninger. Nobelprisen i fysikk ble i 2010 tildelt Andrei Geim og Konstantin Novoselov for deres grensesprengende eksperimenter med graphen.

Navn:

Kode: NOR

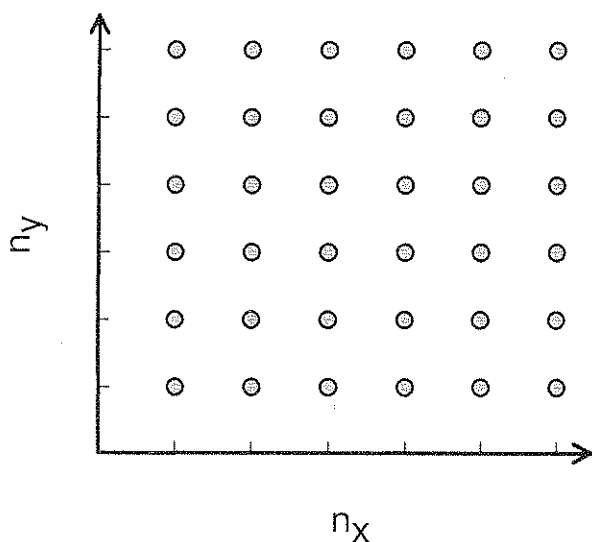
Vi betrakter et lag av graphen med dimensjonene $L_x = 25$ nm og $L_y = 25$ nm. En liten bit av laget er vist nedenfor.



i. Arealet til én heksagonal 6-karbon-enhet er ~ 52400 pm². Beregn antall π -elektroner i laget av graphen som er 25 nm \times 25 nm. I denne oppgaven kan du se bort ifra kantelektronene, det vil si de som er på utsiden av de hele sekskantene i figuren.

ii. Vi kan tenke oss at π -elektronene i graphen er frie elektroner i en 2-dimensjonal boks.

I systemer med et høyt antall elektroner, finnes det ikke et bestemt energinivå som er det høyest okkupert/fylte. I stedet finnes det mange fylte nivåer med omtrent samme energi, mens alle de høyere nivåene er tomme. Disse nivåene med høyest energi utgjør det såkalte Fermi-nivået. Fermi-nivået i graphen utgjøres av flere kombinasjoner av kvantetallene n_x og n_y . Bestem energien til Fermi-nivået i et lag av graphen med dimensjoner $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ i forhold til det lavest fylte nivået. Det lavest fylte nivået har en energi som er forskjellig fra null, men den er så liten at du kan la den være null i denne oppgaven. For å løse denne oppgaven, kan det lønne seg å representere kvantetallene (n_x, n_y) som punkter i et koordinatsystem (vist nedenfor) og se i hvilken rekkefølge energinivåene blir fylt med elektroner. Antallet elektroner har du allerede fra delspørsmål (i). Hvis du ikke har klart å finne antallet, kan du regne med verdien 1000 (det er ikke sikkert dette er den virkelige verdien).



Navn:

Kode: NOR



iii. Ledningsevnen til graphen-liknende materialer er omvendt proporsjonal med energiforskjellen mellom det laveste ikke-fylte og det høyeste fylte energinivået. Bruk analysen du nettopp har gjennomført og det du vet om π -elektroner i PAH-forbindelser og graphen til å forutsi om ledningsevnen til et lag av graphen med dimensjoner $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ ved en bestemt temperatur, er mindre enn, er lik eller er større enn ledningsevnen til et lag av graphen med dimensjoner $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (som er det største laget man har klart å lage). Sett ring rundt det riktige svaret:

mindre enn

lik

større enn