

Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

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

Instruktioner

- Skriv ditt namn och din kod på varje papper .
- Provet innehåller **8** uppgifter och har tillsammans med ett periodiskt system 49 sidor.
- Du har **5 timmar** på dig för att utföra provet. **Börja** när **START**-kommando ges.
- Skriv med bläckpenna i svarshäftet (inte blyertspenna). Använd miniräknaren du har fått.
- Skriv dina svar på angiven plats i svarshäftet. Det som skrivs utanför kommer inte att rättas. Använd baksidorna om du behöver kladdpapper.
- Redovisa dina beräkningar i svarsrutorna där så krävs. Du får full poäng för rätt svar med korrekt redovisning.
- När du är klar stoppar du provet i det erhållna svarskuvertet. Klistra inte igen kuvertet.
- Du måste avsluta när **STOPP**-kommando ges.
- Lämna inte din skrivplats förrän då fått lov till detta.
- Vid förfrågan finns den officiella engelska version tillgänglig för att klargöra eventuella otydligheter.

Fysikaliska data, formler och ekvationer

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

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

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

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

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

Massan för en elektron, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

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

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

Absoluta nollpunkten, $273,15 \text{ K}$

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

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

Ekvation för en cirkel, $x^2 + y^2 = r^2$

Arean för en cirkel, πr^2

Diameter av en cirkel, $2\pi r$

Volym på en sfär, $4\pi r^3/3$

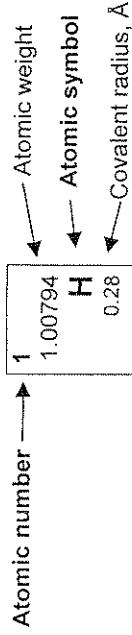
Area av en sfär, $4\pi r^2$

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

Namn:

Kod: SWE

1	1.00794 H 0.28	2	4	9.01218 Be	10	18	2	4.00260 He	1.40																														
1	3	6.941 Li	12	24.3050 Mg	13	5	10.811 B 0.89	14	12.011 C 0.77	15	7	14.0067 N 0.70	16	8	15.9994 O 0.66	9	18.9984 F 0.64	10	20.1797 Ne 1.50																				
2	11	22.9898 Na	19	39.0983 K	20	40.078 Ca	21	44.9559 Sc	22	47.867 Ti	23	50.9415 V	24	51.9961 Cr	25	54.9381 Mn	26	55.845 Fe	27	58.9332 Co	28	58.6934 Ni	29	63.546 Cu	30	65.39 Zn	31	69.723 Ga	32	72.61 Ge	33	74.9216 As	34	78.96 Se	35	79.904 Br	36	83.80 Kr	1.90
3	37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr	39	88.9059 Y	40	91.224 Zr	41	92.9064 Nb	42	95.94 Mo	43	97.905 Tc	44	101.07 Ru	45	102.906 Rh	46	106.42 Pd	47	107.868 Ag	48	112.41 Cd	49	114.818 In	50	118.710 Sn	51	121.760 Sb	52	127.60 Te	53	126.904 I	54	131.29 Xe	2.10		
4	55	132.905 Cs	56	137.327 Ba	57-71	La-Lu	72	178.49 Hf	73	180.948 Ta	74	183.84 W	75	186.207 Re	76	190.23 Os	77	192.217 Ir	78	195.08 Pt	79	196.967 Au	80	200.59 Hg	81	204.383 Tl	82	207.2 Pb	83	208.980 Bi	84	208.98 Po	85	209.99 At	86	222.02 Rn	2.20		
5	87	(223.02) Fr	88	(226.03) Ra	2.25	89-103 Ac-Lr	104	(261.11) Rf	105	(262.11) Db	106	(263.12) Sg	107	(262.12) Bh	108	(265) Hs	109	(266) Mt	110	(271) Ds	111	(272) Rg	112	(285) Cn	113	(284) Uut	114	(289) Fl	115	(288) Uup	116	(292) Lv	117	(294) Uus	118	(294) Uuo			
6	89	(227.03) Ac	90	232.038 Th	1.80	91	231.036 Pa	92	238.029 U	93	(237.05) Np	94	(244.06) Pu	95	(243.06) Am	96	(247.07) Cm	97	(247.07) Bk	98	(251.08) Cf	99	(252.08) Es	100	(257.10) Fm	101	(258.10) Md	102	(259.1) No	103	(260.1) Lr								
7	89	138.906 La	57	140.115 Ce	1.83	58	140.908 Pr	59	144.24 Nd	60	150.36 Sm	61	151.965 Eu	62	157.25 Gd	63	158.925 Tb	64	162.50 Dy	65	164.930 Ho	66	167.26 Er	67	168.934 Tm	68	173.04 Yb	69	174.04 Lu	70	173.04 Yb	71	174.04 Lu						



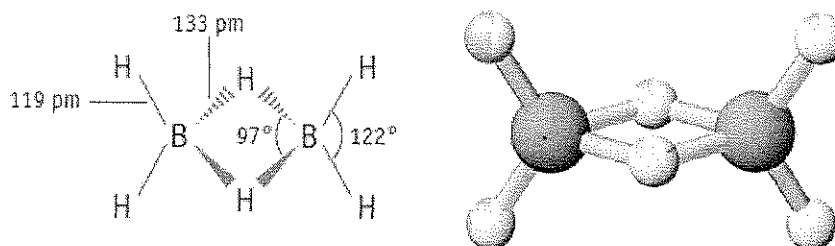
UPPGIFT 1

7,5% av totalpoängen

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

a. Borhydrider och andra borföreningar

Alfred Stock (1876-1946) var först med att utveckla borhydridkemin. Fler än 20 neutrala molekylföreningar eller boraner med den allmänna formeln B_xH_y har karakteriserats. Den enklaste borhydriden är B_2H_6 , diboran.



i. Bestäm **molekylformeln** för de två borhydriderna **A** och **B** med hjälp av data som presenteras nedan.

Ämne	Aggregationsstillstånd (25 °C, 1 bar)	Massprocent av bor	Molmassa (g/mol)
A	Vätska	83,1	65,1
B	Fast	88,5	122,2

A = _____ B = _____

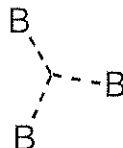
Namn:

Kod: SWE

ii. William Lipscomb fick Nobelpriset i kemi 1976 för ”studier av strukturen hos borhydrider som gett ökad förståelse för den kemiska bindningen”. Lipscomb klargjorde att *varje B atom i borhydrid har åtminstone en ”normal” 2-elektron bindning med en av H-atomerna (B-H)*. Han utvecklade ett schema för att beskriva borhydridstrukturer genom att tilldela dem ett så kallat *styx-tal* där

s = antal B-H-B bryggor i molekyl

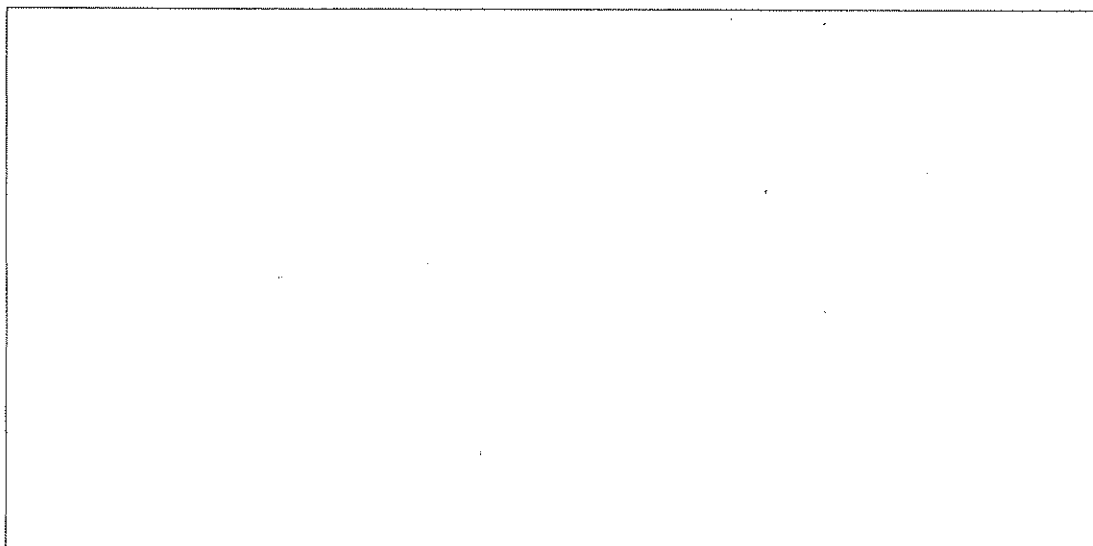
t = antal 3-centrerade BBB bindningar i molekyl



y = antal 2-centrerade BB bindningar i molekyl

x = antal BH₂-grupper i molekyl

Styx-talet för B₂H₆ är 2002. Föreslå en struktur för tetraboran, B₄H₁₀, som har *styx-talet* 4012.



Namn:

Kod: SWE

iii. En bor-baserad förening innehåller bor, kol, klor och syre (B_4CCl_6O).

Spektroskopiska mätningar visar att det finns två olika typer av B-atomer. De två typerna av B-atomer har tetraedisk och plantrigonal geometri i förhållandet 1:3. De spektroskopiska mätningarna visar också att det finns en trippelbindning i CO. Föreslå en strukturformel för en förening med molekylformeln B_4CCl_6O .

Strukturformel:

Namn:

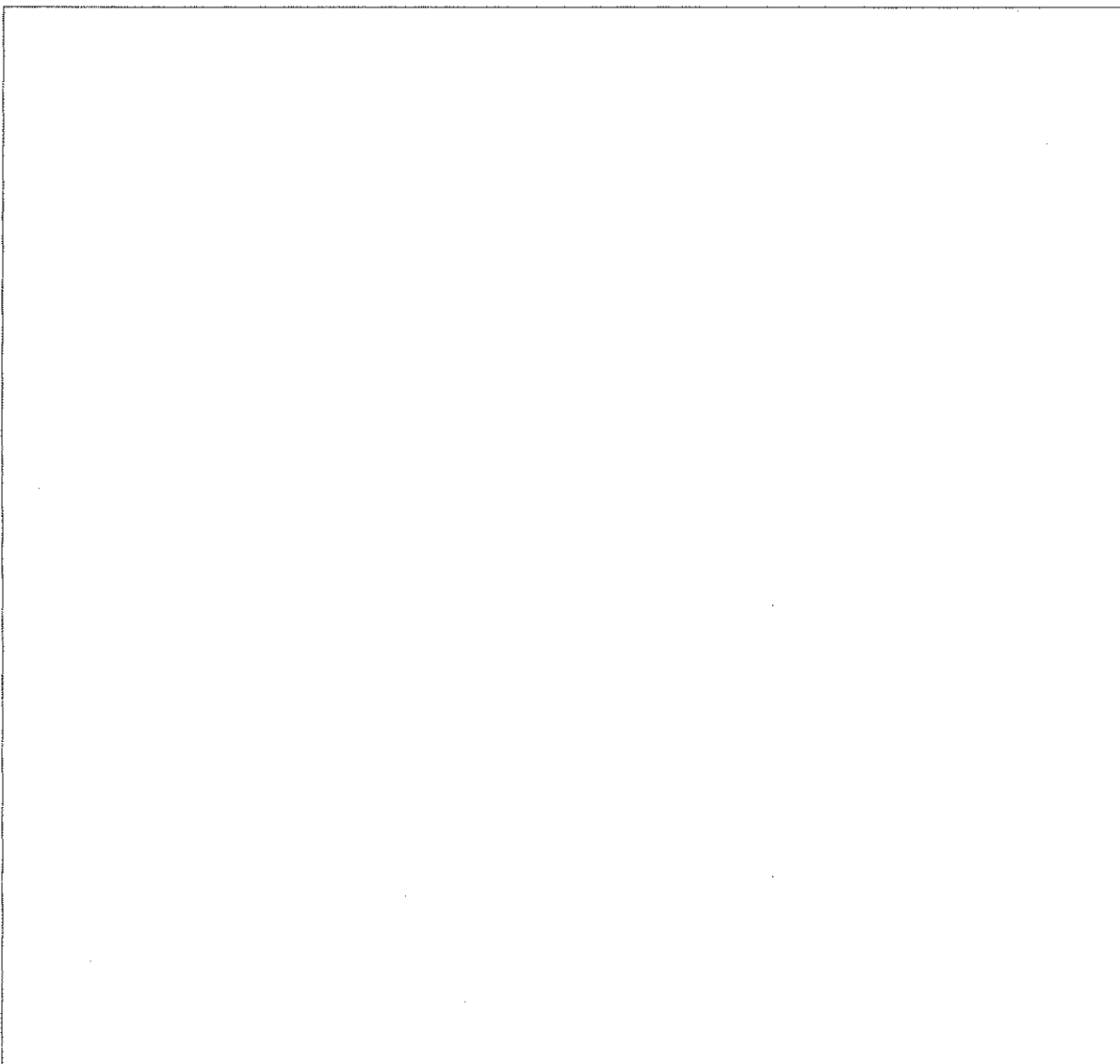
Kod: SWE

b. Termokemi - borföreningar

Uppskatta dissociationsentalpin för enkelbindningen B-B i B_2Cl_4 genom att använda nedanstående data:

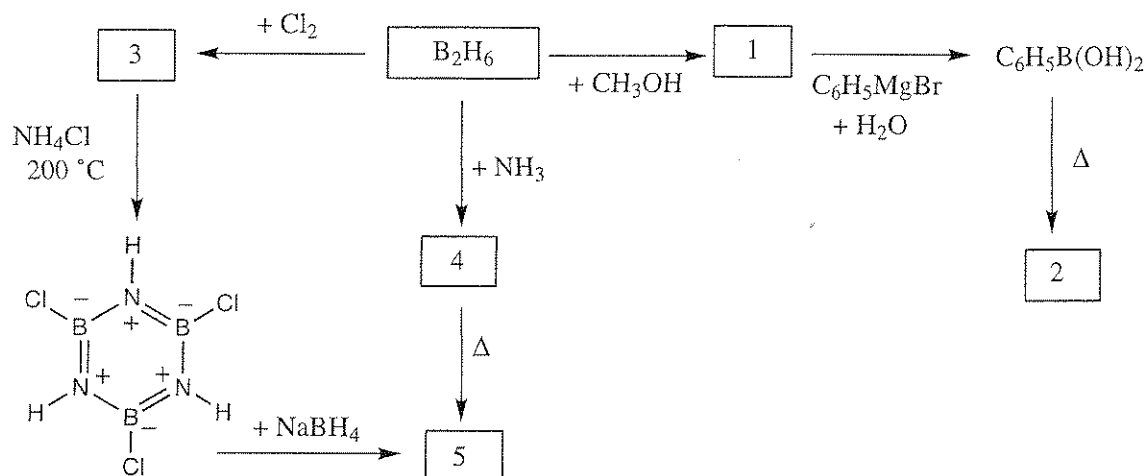
Bindning	Dissociationsentalpin (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

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



c. Kemin hos diboran

Ange strukturformler för de föreningar som anges med nummer i reaktionschemat nedan. Alla numererade föreningar innehåller bor.



ANMÄRKNINGAR:

- Kokpunkten för förening nr 5 är $55^\circ C$.
- Det är alltid ett överskott av reagens i alla reaktioner
- Frys punktsänkningen för 0,312 g av förening nr 2 i 25,0 g bensen är $0,205^\circ C$.
Frys punktsänkingskonstanten för bensen är $5,12^\circ C/molal$.

Namn:

Kod: SWE

Nr	Strukturformel för föreningen
1	
2	
3	
4	
5	

Uppgift 2

7,8% av totalpoängen

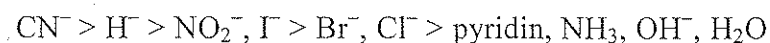
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Uppgift 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

Platina(II)-föreningar, isomerer och Transeffekten

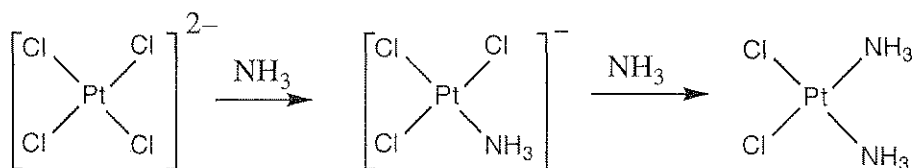
Platina och andra Grupp 10-metaller bildar plankvadratiska komplex vars reaktionsmekanismer har studerats mycket ingående. Som exempel är det välkänt att substitutionsreaktionerna hos komplexen alltid leder till bevarande av stereokemin.



Det är också välkänt att reaktionshastigheten för substitution av en X-ligand med en Y-ligand påverkas av liganden som sitter i *trans* till X (i fallet ovan är det liganden T). Detta är känt som **transeffekten**. När T är någon av följande molekyler eller joner som anges i listan nedan, och T är i *trans*-position minskar substitutionshastigheten från vänster till höger i serien.



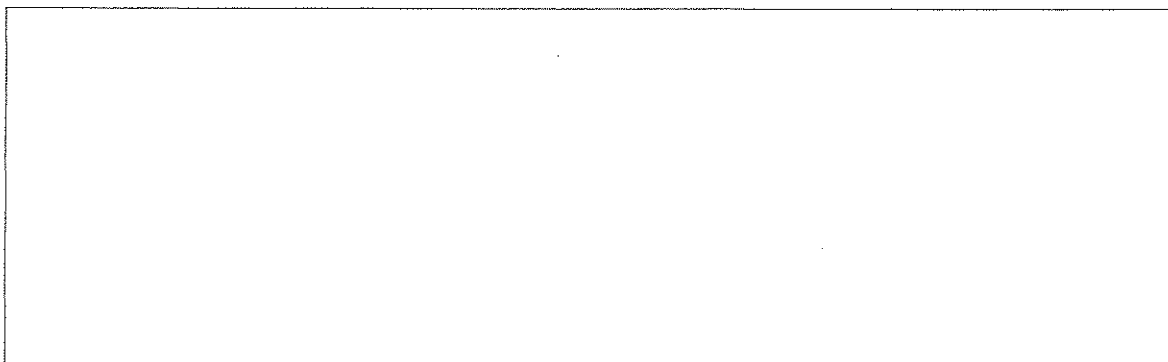
Framställning av *cis*- och *trans*-Pt(NH₃)Cl₂ påverkas av *transeffekten*. Tillverkning av *cis*-isomeren, ett preparat (cisplatin) som används i kemoterapeutisk cancerbehandling, innefattar reaktionen mellan K₂PtCl₄ och ammoniak.



Namn:

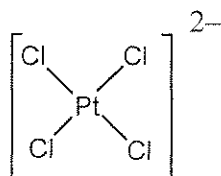
Kod: SWE

i. Rita upp alla tänkbara stereoisomerer för de plankvadratiska platina(II)-föreningarna med molekylformeln $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (där py = pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

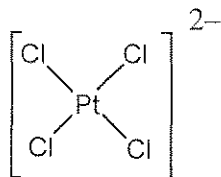


ii. Skriv ett reaktionsschema, som även innefattar mellanprodukter (om det finns några), som visar framställning i vattenlösning av stereoisomererna för $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ när startreagensen är PtCl_4^{2-} , NH_3 och NO_2^- . Reaktionen är kinetiskt kontrollerad av *transeffekten*.

cis-isomer:



trans-isomer:



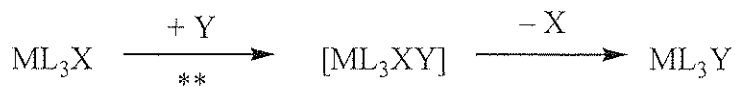
b. Kinetikstudier av substitutionsreaktioner för plankvadratiske komplex

Substitution av liganden X med Y i ett plankvadratiskt komplex beskrivs



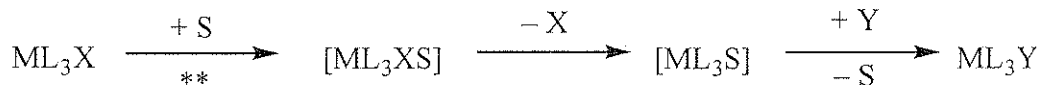
Denna kan ske på någon av de två reaktionsvägar som beskrivs nedan eller så kan båda reaktionsvägarna ske parallellt.

• *Direkt substitution*: Den inkommande liganden Y fäster till den centrala metallatomen och bildar ett fem-koordinerat komplex. Detta komplex sönderfaller snabbt där X avges och slutprodukten ML_3Y bildas.



**Hastighetsbestämmande steg, hastighetskonstant = k_Y

• *Lösningsmedels-assisterad substitution*: En upplöst molekyl S fäster på den centrala metallatomen och bildar ML_3XS . Därefter avges X och ML_3S bildas. Detta följs av en snabb substitution av S med Y som ger slutprodukten ML_3Y .



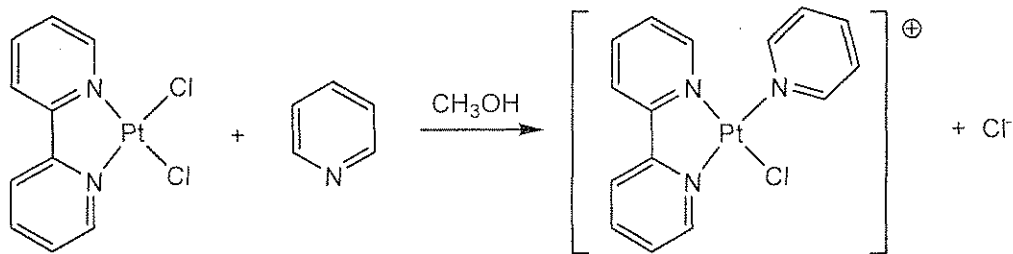
**Hastighetsbestämmande steg, hastighetskonstant = k_S

Det sammantagna ("overall") hastighetsuttrycket skrivs

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

När $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, då är Reaktionshastighet = $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Värdet på k_S och k_Y beror på vilka reaktanter och vilket lösningsmedel som används. Ett exempel är substitution av en Cl^- -ligand med pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) i ett plankvadratiskt platina(II)komplex, ML_2X_2 . (Beskrivningen av ML_3X ovan kan även tillämpas på ML_2X_2).



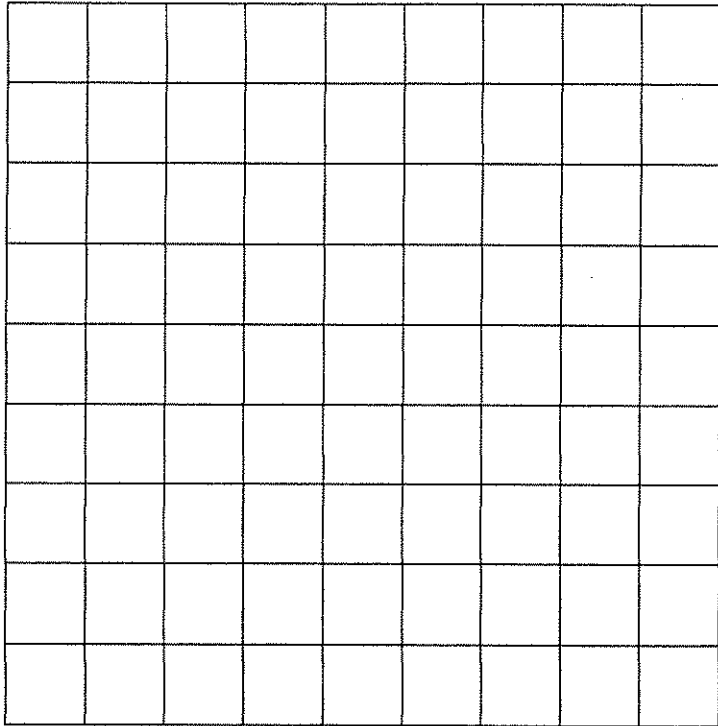
I tabellen nedan anges data för reaktion vid 25 °C i metanol där $[\text{pyridin}] \gg$ koncentrationen av platinakomplex.

Namn:

Kod: SWE

Pyridinkoncentration (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. Beräkna värdet av k_s och k_Y samt ange rätt enhet för varje hastighetskonstant. Om du vill kan du använda rutnätet vid din bestämning

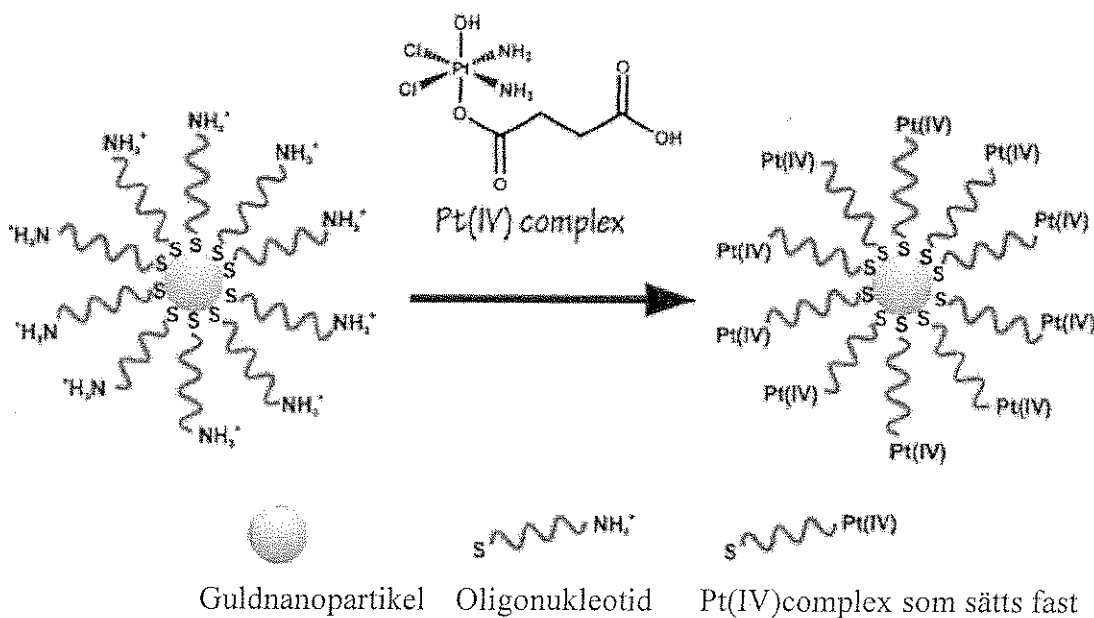


- ii. Vilket av dessa påståenden är sant när $[\text{pyridin}] = 0,10 \text{ mol/L}$.
(Markera rätt svar med ett kryss, X.)

<input type="checkbox"/>	De flesta pyridinprodukterna bildas med den lösningsmedels-assisterade (k_s) substituitionsreaktionen.
<input type="checkbox"/>	De flesta pyridinprodukterna bildas med direkt-substitution (k_Y).
<input type="checkbox"/>	Jämförbara mängder bildas från de två reaktionsvägarna.
<input type="checkbox"/>	Inga slutsatser kan dras om de relativa mängderna som bildas i de två olika reaktionsvägarna.

c. Ett kemoterapeutiskt reagens

I ett försök att bättre styra cisplatin mot cancerceller kan ett platina(IV)komplex bindas till oligonukleotider som är bundna till nanopartiklar av guld.



I försöket används nanopartiklar av guld med diametern 13 nm. På varje nanopartikel fäster sig 90 oligonukleotidgrupper och 98% av grupperna är bundna till Pt(IV)-komplex. Anta att reaktionskärlet som används för att utföra experimentet för behandling av celler med Pt(IV)nanopartiklar, har volymen 1,0 ml och att lösningens koncentration är $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ med avseende på Pt. **Beräkna massan av guld och platina som används i detta experiment** (densiteten för guld är $19,3 \text{ g/cm}^3$).

Namn:

Kod: SWE

Massan av platina

Massan av guld

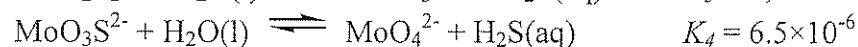
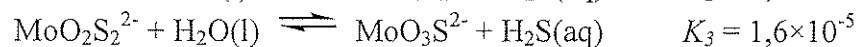
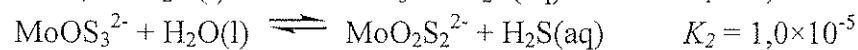
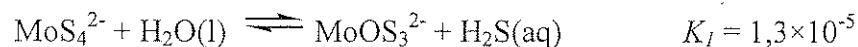
UPPGIFT 3

7,5 % av totalpoängen

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

Tiomolybdatjoner bildas när syreatomer i molybdatjoner, MoO_4^{2-} , ersätts med svavelatomer. Tiomolybdatjoner finns naturligt i Svarta havets djupvattendelar, där biologisk sulfatreduktion bildar H_2S . Övergången av molybdat till tiomolybdat ger en snabb minskning av löst Mo i havsvatten på grund av sedimentering. Detta leder till en utarmning av löst Mo, som är ett viktigt spårämne för liv.

Följande jämvikter kontrollerar de relativa koncentrationerna av molybdatjoner och tiomolybdatjoner i en vattenlösning.



a. Vad är jämviktskoncentrationen för MoS_4^{2-} om en jämviktsblandning innehåller $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$ och $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S}(\text{aq})$?

Namn:

Kod: SWE

Lösningar som innehåller $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} and MoS_4^{2-} uppvisar absorptionsstoppar vid våglängderna 395 och 468 nm. Övriga specier (H_2S medräknat) har försumbar absorption i det synliga våglängdsområdet. I tabellen nedan anges den molära absorptiviteten (ϵ) vid de två våglängderna.

	ϵ vid 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ vid 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 lösning som inte är i jämvikt innehåller en blandning av MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} och $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ men inga andra Mo-innehållande ämnen. Totalkoncentration av alla Mo-innehållande ämnen är $6,0 \times 10^{-6}$ M. I en 10,0 cm absorptionscell mäts absorptionen hos lösningen till 0,365 vid 468 nm samt 0,213 vid 395 nm. Beräkna koncentrationen av de tre ingående Mo-innehållande anjonerna som finns i lösningen.

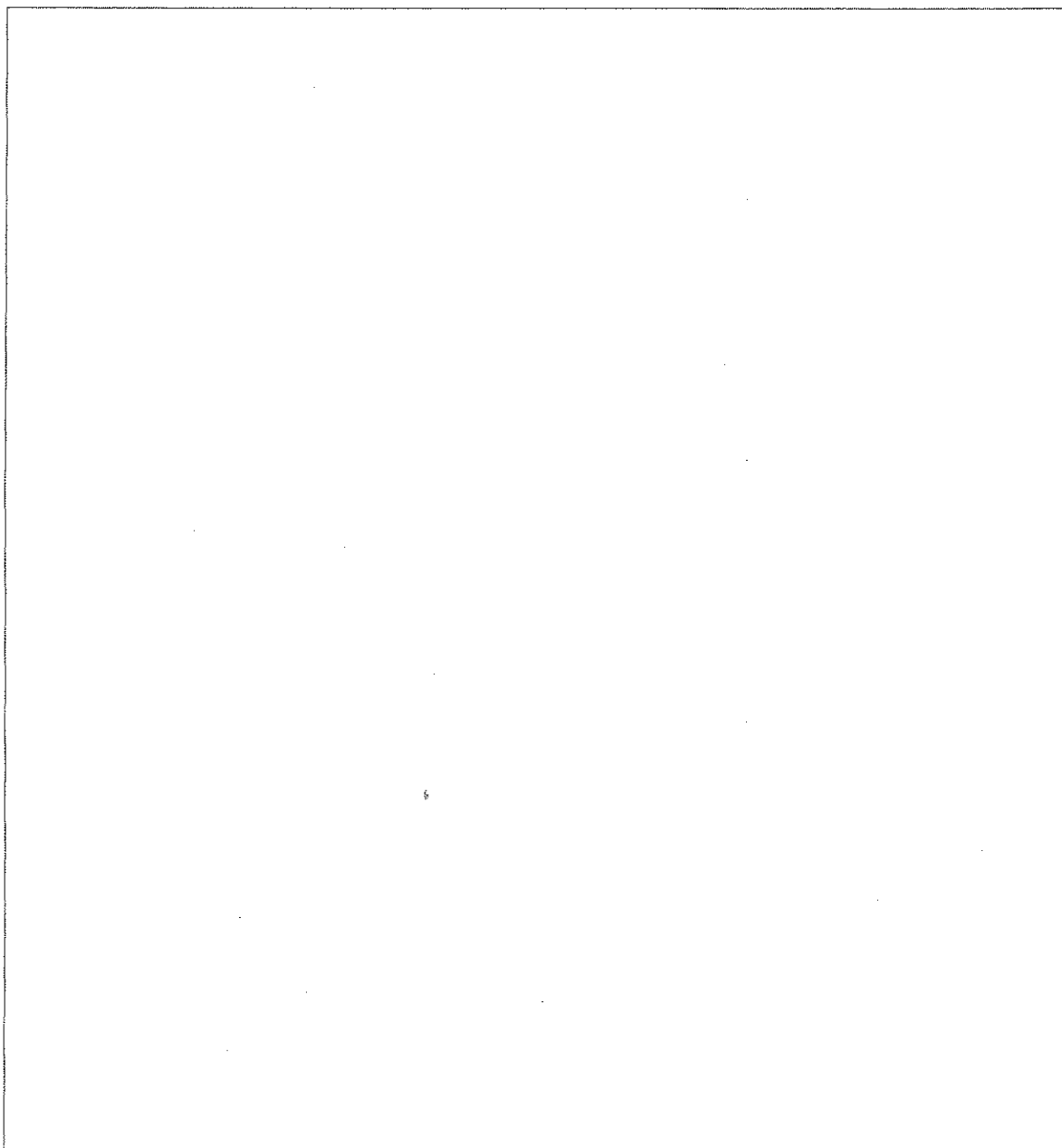
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

c. En lösning som initialt innehåller $2,0 \times 10^{-7}$ M MoS_4^{2-} hydrolyseras i ett slutet system. H_2S -produkten byggs upp tills jämvikt uppnås. Beräkna de slutliga jämviktskoncentrationerna av $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, och alla de fem Mo-innehållande anjonerna (vilka är MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} och MoS_4^{2-}). Försumma att H_2S kan joniseras till HS^- vid vissa pH-värden. (En tredjedel av poängen får du om du anger de sex oberoende ekvationerna som leder till lösning av problemet. Två tredjedelar ges för korrekt beräkning av koncentrationer.)

i. Ange de sex oberoende ekvationerna som krävs för att lösa problemet.



Namn:

Kod: SWE

ii. Beräkna de sex koncentrationerna med rimliga approximationer och ange svaren med två värdesiffror.

H_2S _____

MoO_4^{2-} _____

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

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

MoOS_3^{2-} _____

MoS_4^{2-} _____

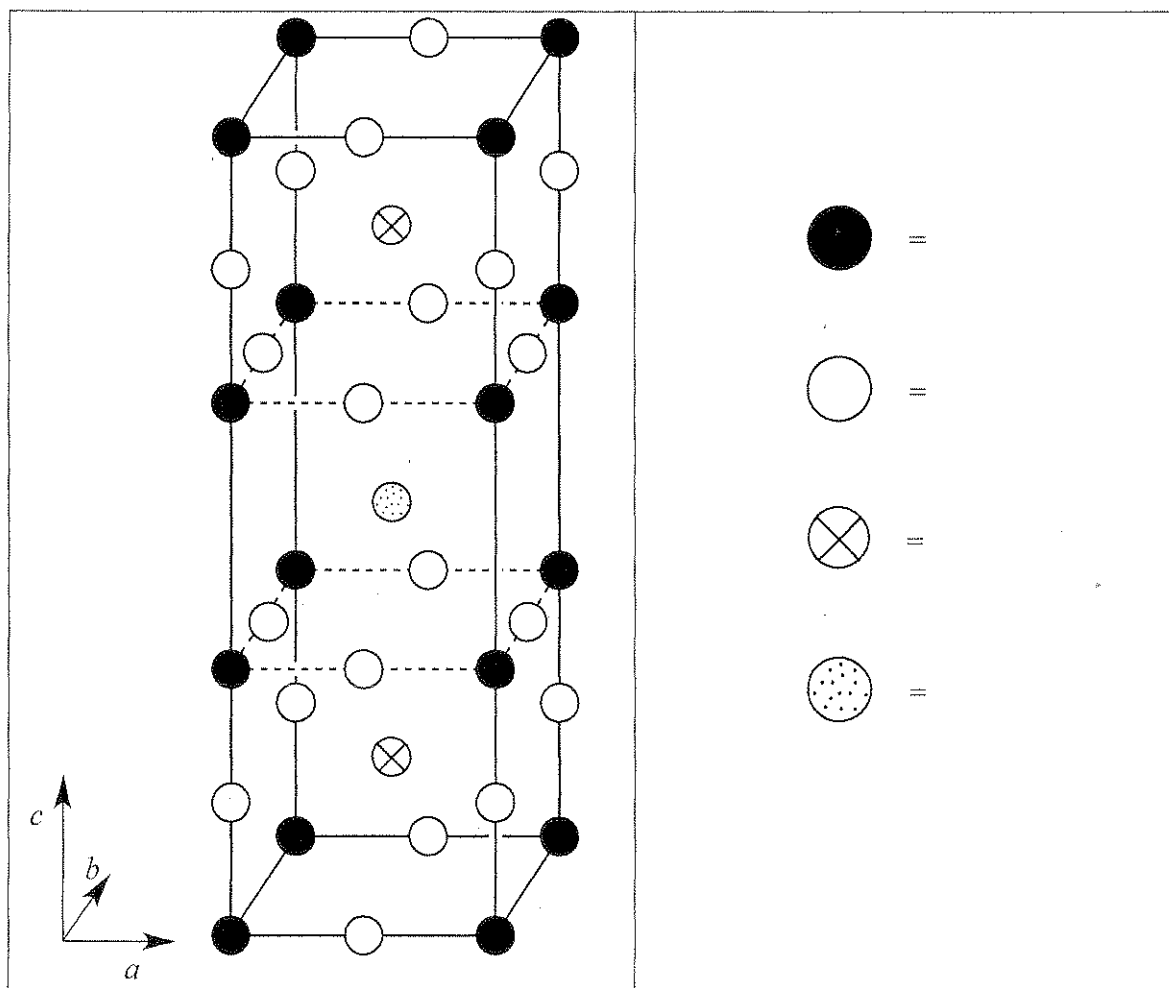
Uppgift 4

7,8% av totalpoängen

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

Under 1980-talet upptäcktes en grupp keramiska material som uppvisade supraledningsförmåga vid den märkbart höga temperaturen 90 K. En av dessa keramer innehåller yttrium, barium, koppar och syre och kallas "YBCO". Den har en nominell sammansättning som kan skrivas $YBa_2Cu_3O_7$, men den har i verkligheten en variabel sammansättning som skrivs enligt formeln $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

a. Nedan visas en enhetscell för en idealiserad struktur av YBCO. Ange vilka cirklar som korresponderar till respektive grundämne i strukturen.



Namn:

Kod: SWF

Den verkliga strukturen är egentligen ortorombisk ($a \neq b \neq c$), men den kan approximeras till att vara tetragonal där $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Ett YBCOA-prov med $\delta = 0,25$ analyserades med röntgendiffraktion.

Röntgenstrålningen som användes var Cu $K\alpha$ -strålning ($\lambda = 154,2$ pm). Den lägsta diffraktionsvinkeln observerades vid $2\theta = 7,450^\circ$. Beräkna kantlängderna a och c under antagandet att $a = b = (c/3)$.

$a =$

$c =$

c. Uppskatta densiteten (g cm^{-3}) hos YBCO-provet (med $\delta = 0,25$). Om du inte har ett värde för a och c från deluppgift (b), använd då $a = 500$ pm samt $c = 1500$ pm

Densitet =

Namn:

Kod: SWE.

d. När YBCO löser sig i 1,0 M HCl sker en gasutveckling (gasen är identifierad som O_2 med hjälp av gaskromatografi). Efter 10 minuters kokning, för att avlägsna O_2 , reagerar lösningen med ett överskott av KI och lösningen färgas gul-brun. Lösningen kan titreras med tiosulfat där titrerpunkten indikeras genom tillsats av stärkelse. Om YBCO tillsätts (under Ar-atmosfär) till en lösning som är 1,0 M med avseende på både KI och HCl kommer lösningen att färgas gul-brun men ingen gasutveckling kan observeras.

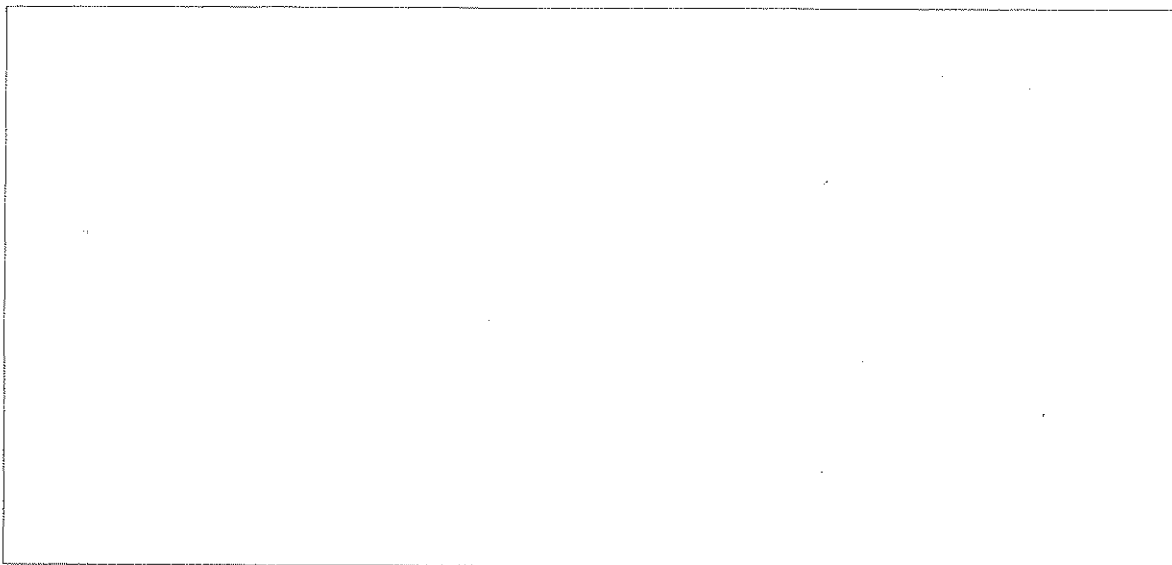
i. Skriv en balanserad nettoreaktionsformel när fast $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ löser sig i HCl under O_2 -gasutveckling.

ii. Skriv en balanserad nettoreaktionsformel (utgå från joner) när lösningen från (i) reagerar med ett överskott av KI i sur lösning i vilken det lösta syret har avlägsnats.

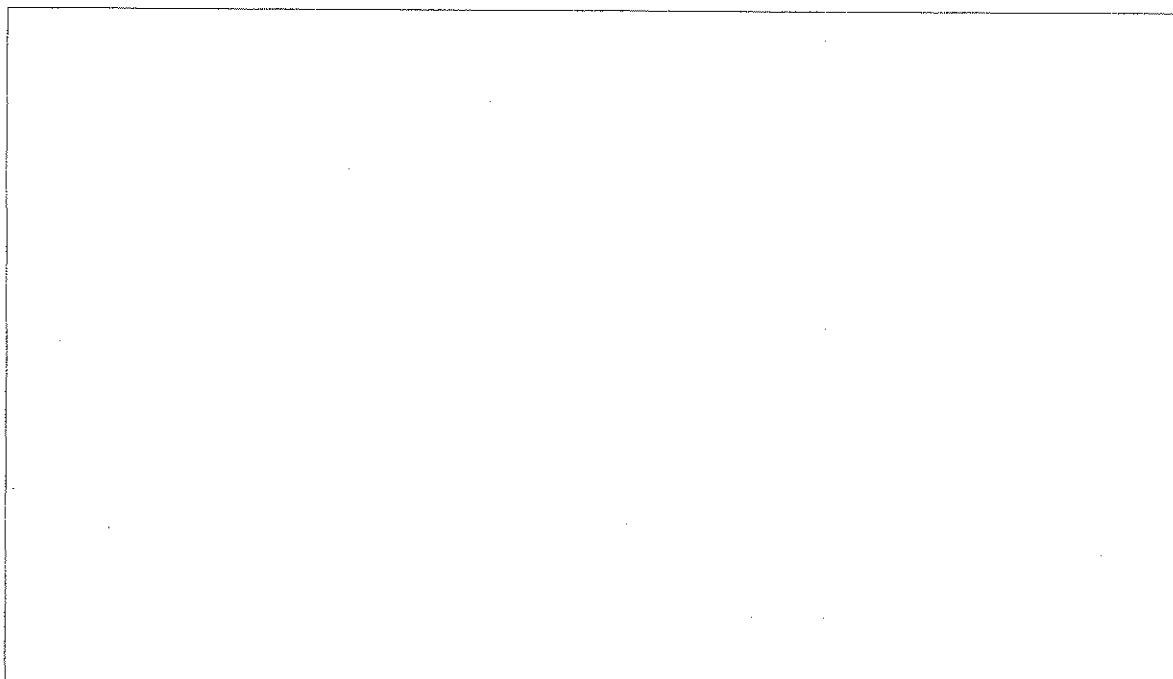
Namn:

Kod: SWE

iii. Skriv en balanserad nettoreaktionsformel (utgå från joner) när lösningen från (ii) titreras med tiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).



iv. Skriv en balanserad nettoreaktionsformel (utgå från joner) när fast $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ löser sig (under Ar-atmosfär) i en vattenlösning med HCl som innehåller ett överskott av KI.



Namn:

Kod: SWE

e. Två identiska YBCO-prov med samma δ användes i detta försök. Det första provet löstes i 5 ml 1,0 M HCl(aq)-lösning under O₂-gasutveckling. Efter kokning, för att avlägsna O₂, tillsattes 10 ml 0,7 M KI-lösning (under Ar-atmosfär). Lösningen titrerades med tiosulfat och det krävdes $1,542 \times 10^{-4}$ mol tiosulfat för att nå titrerpunkten (stärkelse som indikator). Det andra YBCO-provet tillsattes direkt till en 7 ml blandning av 1,0 M KI och 0,7 M HCl (under Ar-atmosfär). Vid titrering av lösningen åtgick $1,696 \times 10^{-4}$ mol tiosulfat för att nå titrerpunkten (stärkelse som indikator).

i. Beräkna antal mol Cu som finns i provet.

ii. Beräkna δ -värdet för YBCO-provet.

$\delta =$

UPPGIFT 5

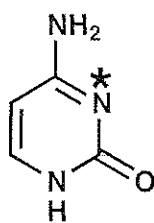
7,0 % av totalpoängen

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

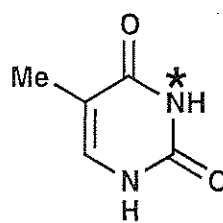
Deoxyribonukleinsyra (DNA) är en av de viktigaste grundstenarna för allt liv. Denna uppgift handlar om på vilka sätt DNA-molekylens struktur kan förändras både naturligt och artificiellt av forskare.

a. Betrakta kvävebaserna cytosin (C) och tymin (T). N-3 atomen (märkt med *) i en av dessa två baser fungerar som nukleofil när enkelsträngat DNA alkyleras, medan den andra inte gör det.

i. Välj (ringa in rätt svar) vilken bas, C eller T, som har den mest nukleofila N-3 atomen.



C



T

(i)

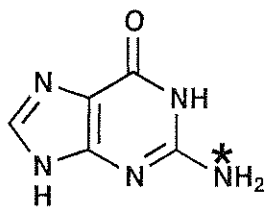
C

T

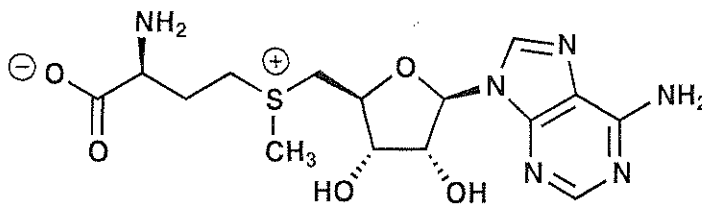
ii. Rita två komplementära resonansstrukturer av den molekyl du valt för att motivera ditt svar. Ange alla formella laddningar (ange ej noll-laddningar) i de resonansstrukturer du ritar.

(ii)

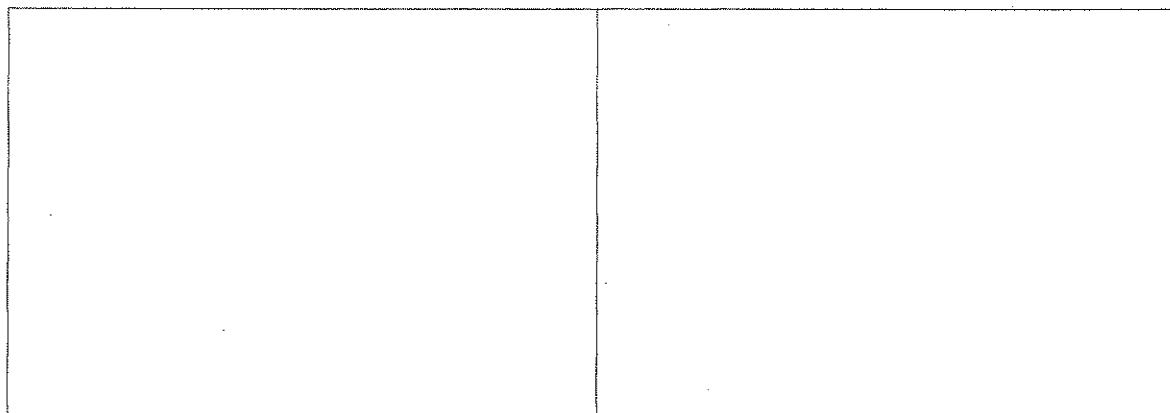
b. En naturligt förekommande modifiering av DNA är metylering av guanin (G) i positionen märkt med (*) när guanin reagerar med S-adenosylmetionin (SAM). Rita strukturformler för de båda reaktionsprodukter som bildas då guanin och SAM reagerar.



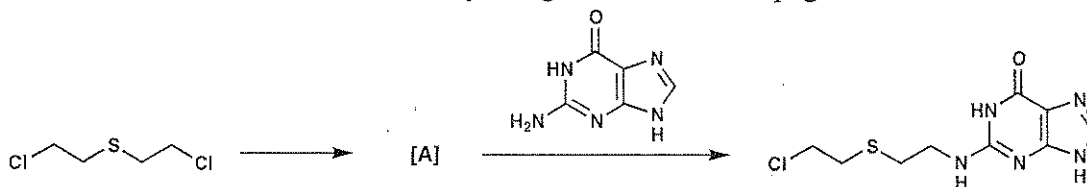
G



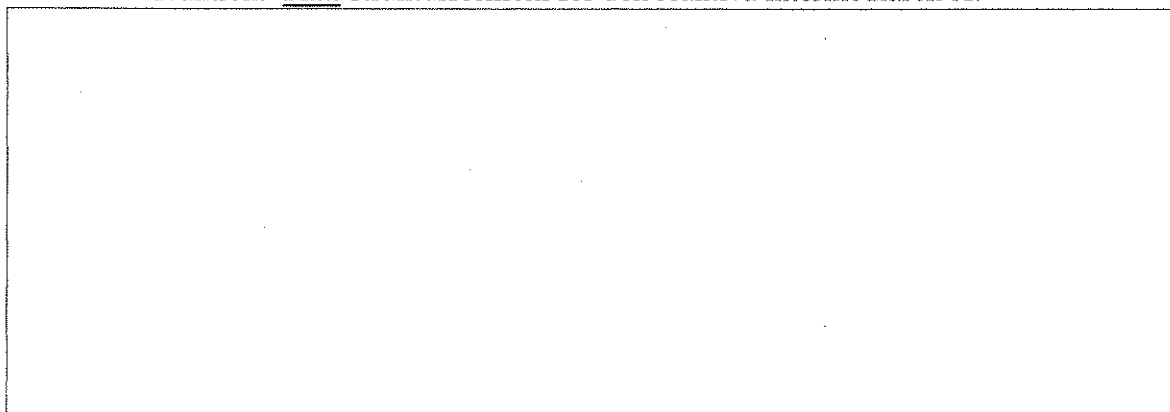
SAM



c. En av de först framställda DNA-alkyleringsmedlen var senapsgas.

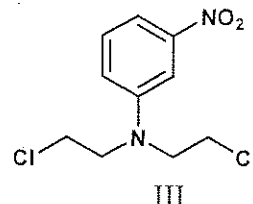
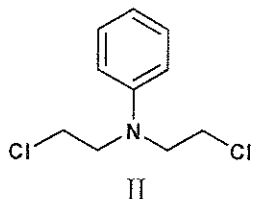
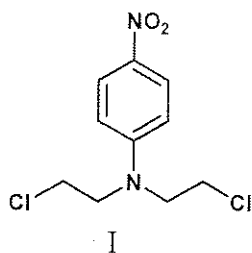


Senapsgas reagerar på ett sådant sätt att den först genomgår en intramolekylär reaktion som ger intermediären **A**, som direkt alkylerar DNA till ett nukleinsyradervat enligt ovan beskrivna reaktion. Rita strukturformeln för den reaktiva intermediären **A**.



d. Kväveinnehållande senapsgasanaloger reagerar på ett liknande sätt som senapsgasen i uppgift c. Reaktiviteten hos dessa föreningar kan modifieras genom att variera den tredje substituenten på kväveatomen. Generellt är reaktiviteten hos senapsgasanalogerna större ju mer nukleofil den centrala kväveatomen är. **Välj** ut den mest och den minst reaktiva senapsgasanalogen från var och en av följande grupper.

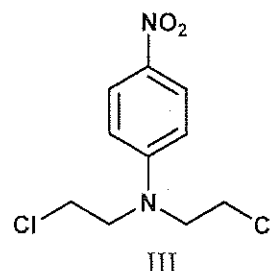
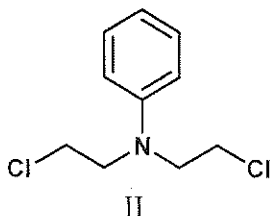
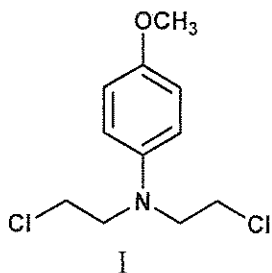
i.



MEST REAKTIV:

MINST REAKTIV:

ii.



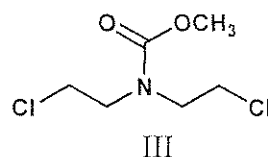
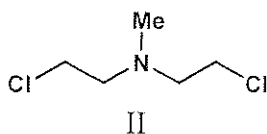
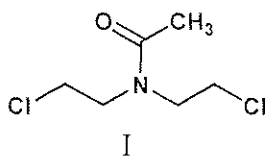
MEST REAKTIV:

MINST REAKTIV:

Namn:

Kod: SWE

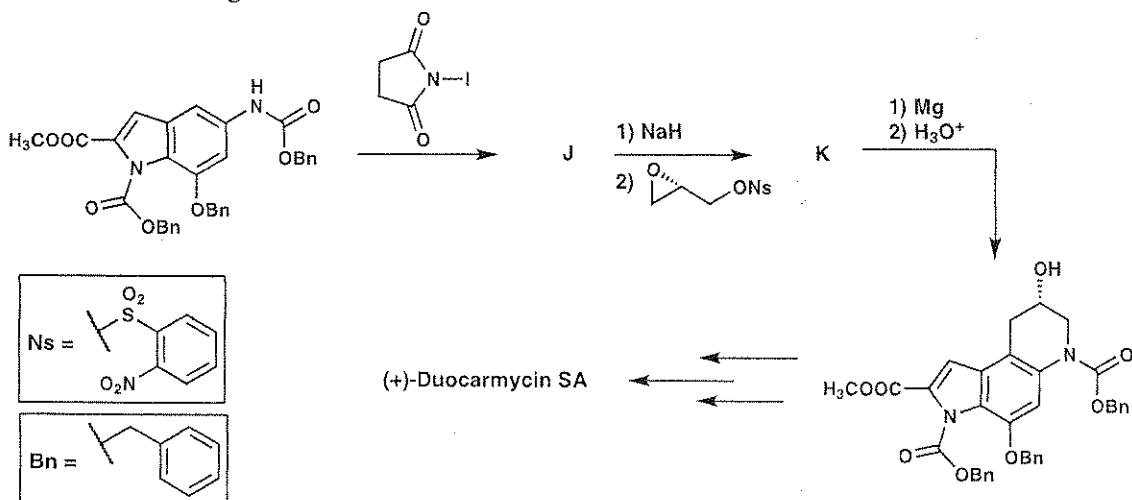
iii.



MEST REAKTIV:

MINST REAKTIV:

e. Vissa typer av ämnen fungerar naturligt som DNA-alkyleringsmedel, och har därför potential att fungera som tumörhämmare vid behandling av cancer. En sådan naturlig klass av ämnen är duocarmyciner. Nedan visas reaktionsschemat för den fullständiga asymmetriska syntesen av ett ämne från denna ämnesklass. Rita strukturformler för de isolerbara föreningarna **J** och **K**.

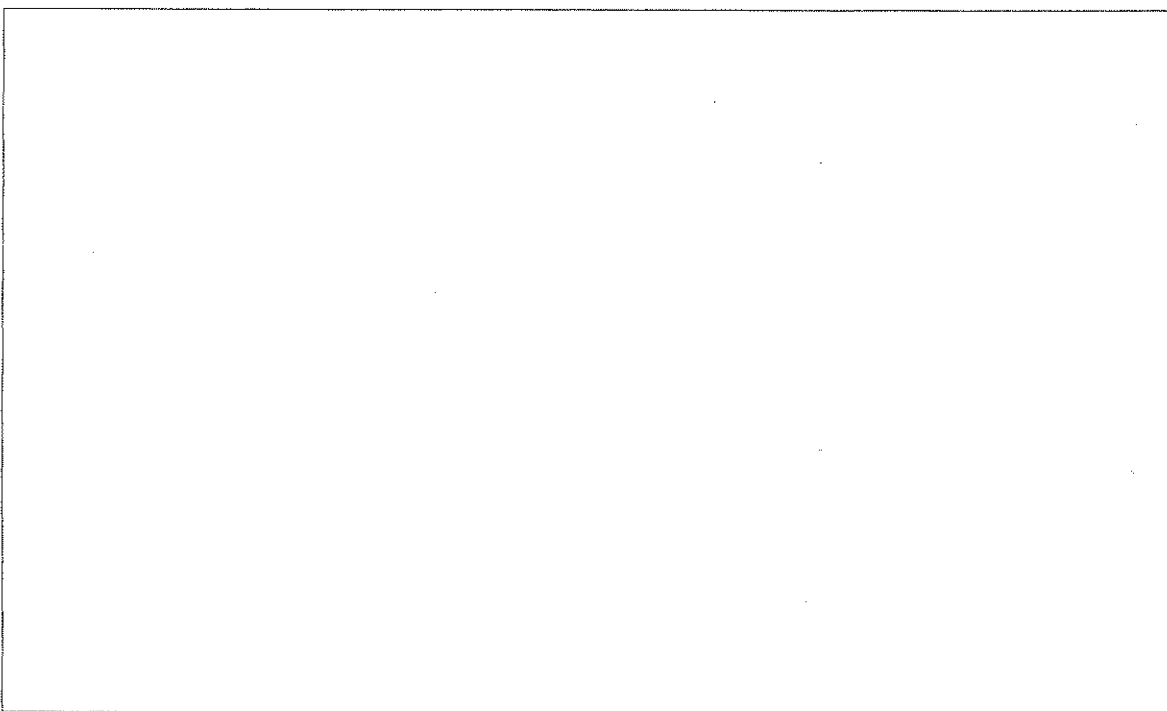
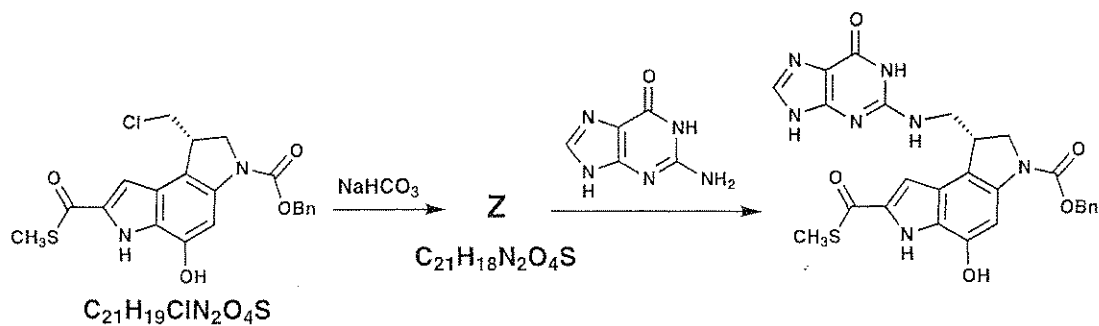


J	K
----------	----------

Namn:

Kod: SWE

f. Liknande små molekyler syntetiserades för att kunna studera verkningsmekanismen för duocarmyciner. Tioestern nedan är en sådan molekyl. Rita strukturformeln för den reaktiva intermediären **Z**.

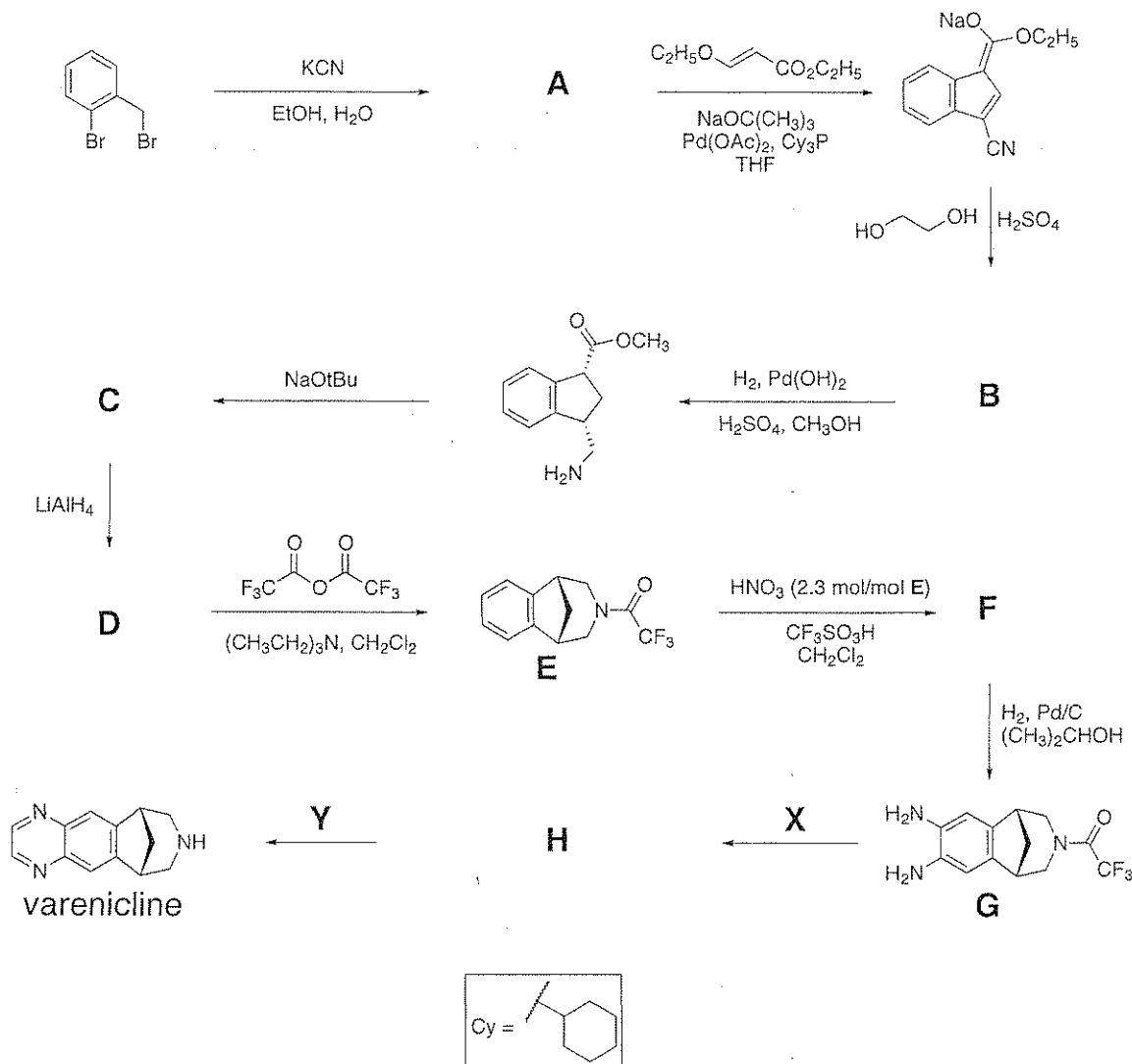


UPPGIFT 6

6,6 % av totalpoängen

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

Vareniclin är ett läkemedel som används för rök-/nikotinavvänjning och kan syntetiseras enligt reaktionsschemat nedan. Alla de markerade ämnena (A – H) är oladdade isolerbara ämnen.

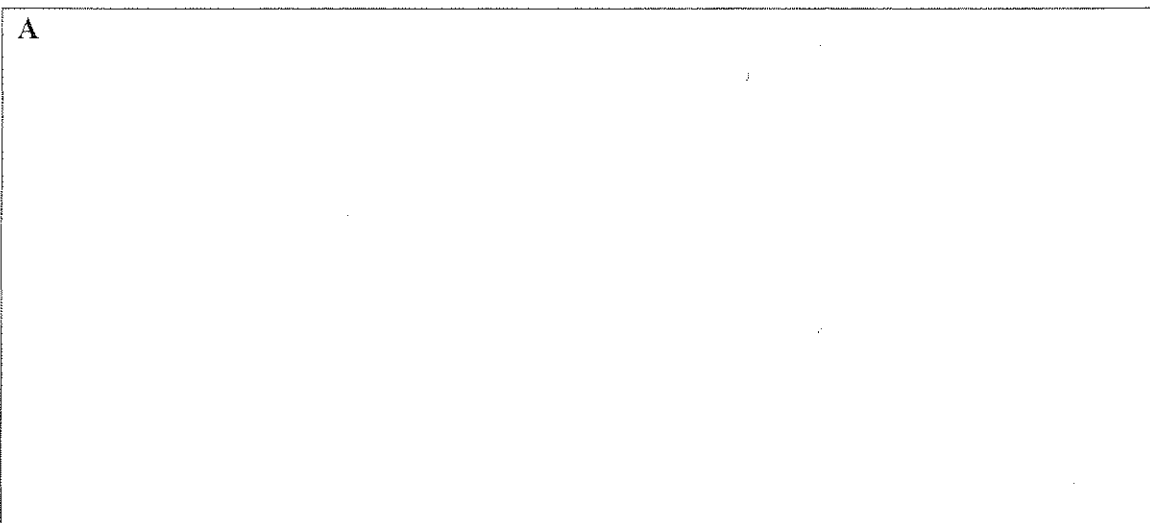


Namn:

Kod: SWE

a. Föreslå en strukturformel för förening **A**.

A

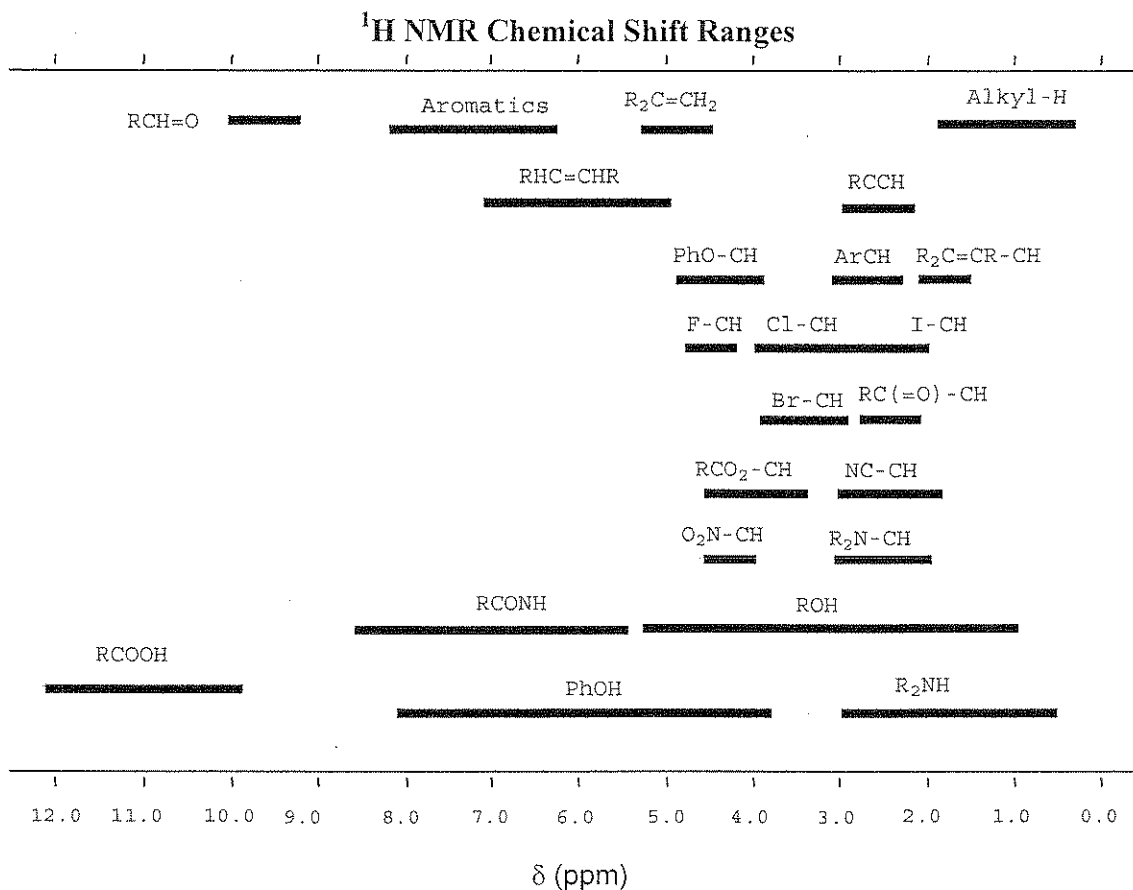
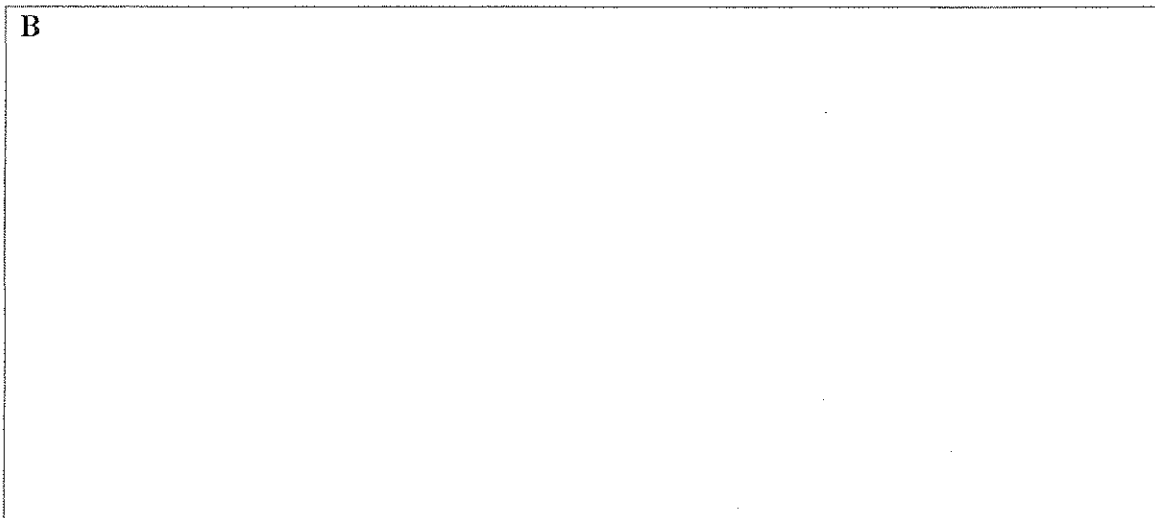


Namn:

Kod: SWE

b. Föreslå en strukturformel för förening **B** som överensstämmer med följande $^1\text{H-NMR}$ 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 icke-ekvivalenta H), 4,97 (triplett, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplett, 2H, $J = 7,8$ Hz)



Namn:

Kod: SWE

c. Föreslå strukturformler för föreningarna **C**, **D**, och **F**.

C	D
F	

d. Ge förslag på vilka reagenser **X** och **Y** som behövs för att omvandla föreningen **G** till *vareniclin*, ange också strukturformeln för den isolerbara intermediären **H**.

X	Y
H	

UPPGIFT 7

7,5 % av totalpoängen

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

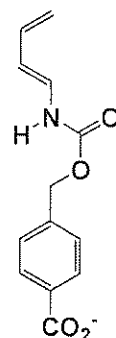
Ett konstgjort enzym har framställts för att binda de två substratmolekylerna som visas nedan (dien och dienofil) samt för att katalysera Diels-Alderreaktionen som sker mellan dessa.

a. Det finns åtta möjliga produkter från Diels-Alderreaktionen när dessa två molekyler reagerar och när inget enzym är tillsatt.

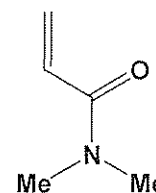
i.) Rita strukturen i svarsrutan nedan för två möjliga produkter som är isomerer med varandra.

Visa stereokemin för respektive produkt när du ritat upp molekylen. Använd wedges (—) och dashes (.....) för att visa stereokemin av varje produkt.

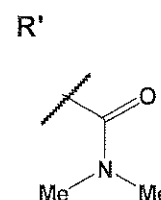
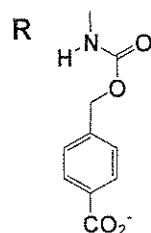
Använd **R** och **R'** som visas nedan för de substituenter som inte är direkt involverade i reaktionen



diene



dienophile



--	--

Namn:

Kod: SWE

ii. Rita strukturformler för två möjliga produkter som är **enantiomerer** till varandra i nedanstående svarsruta. Använd wedges (---) och dashes (-----) för att visa stereokemin av varje produkt. Använd **R** och **R'** som i del (i)

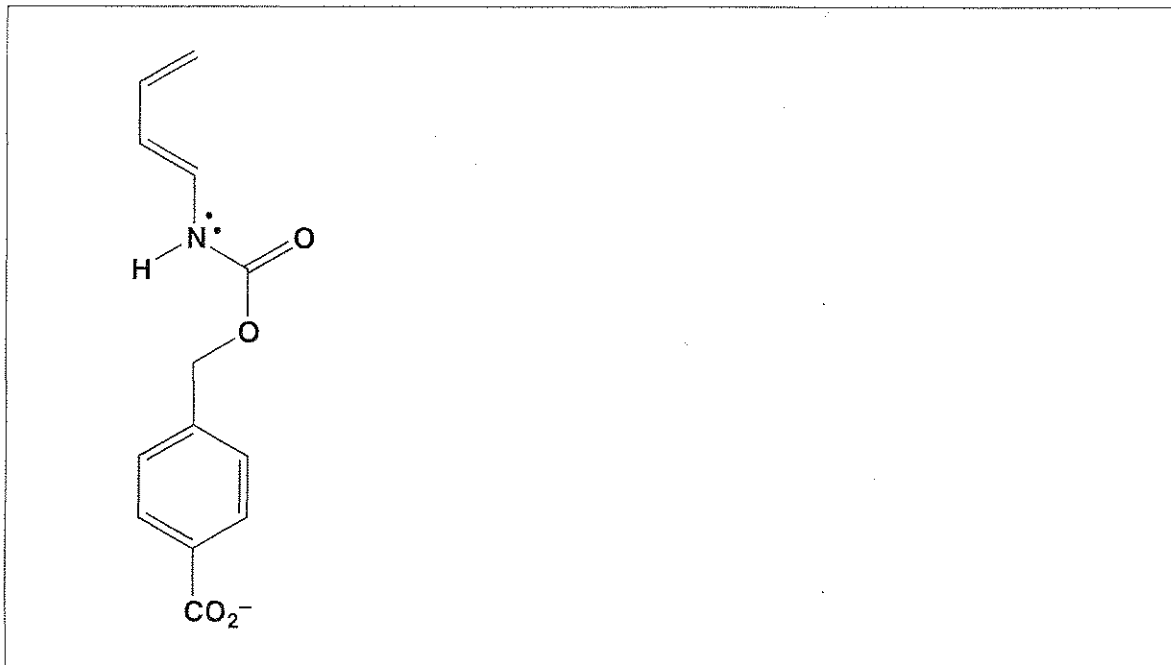
--	--

iii. Rita strukturen för två möjliga produkter som är **diastereomerer** av varandra i nedanstående svarsruta. Använd wedges (---) och dashes (-----) för att visa stereokemin för varje produkt. Använd **R** och **R'** som visas i del (i)

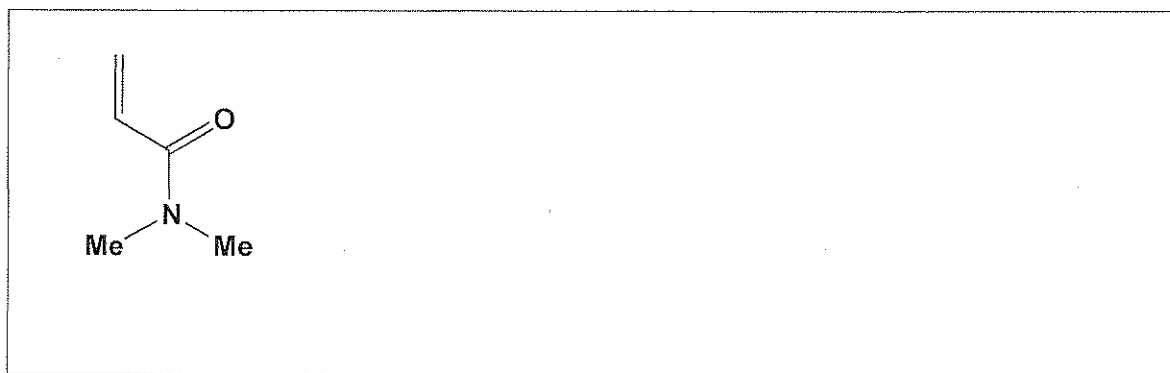
--	--

b. Reaktionshastigheten och de speciella isomerer som bildas i Diels-Alderreaktionen beror på hur de elektronrika områdena i de båda reaktanterna kompletterar varandra. Strukturen för dienen och dienofilen från del a visas nedan.

i. Ringa in den kolatom i diennemolekylen som har ökat elektrontätheten och som då kan fungera som elektronondonator under reaktionen. Rita en resonansstruktur för dienen i svarsrutan för att motivera ditt svar. Visa alla formella laddningar som inte är noll i den resonansstruktur som du ritat.



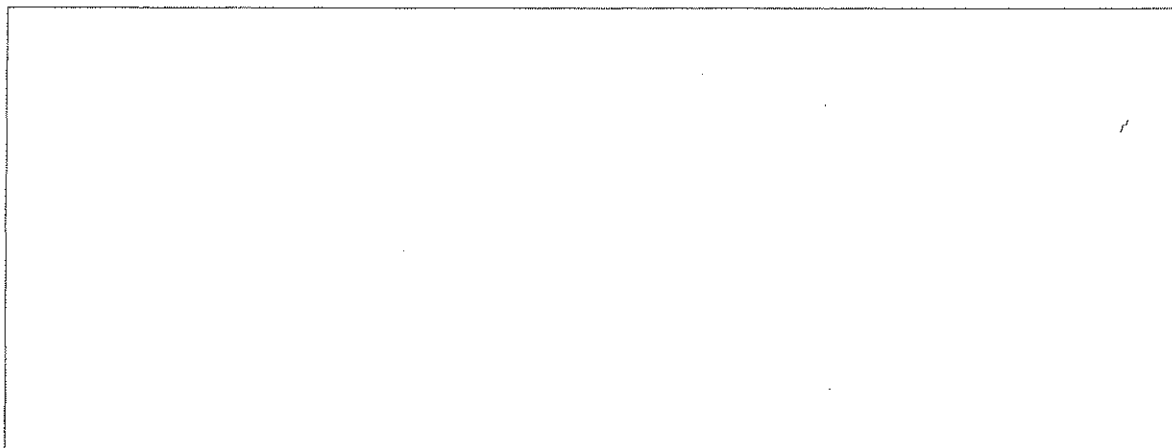
ii. Ringa in den kolatom i dienofilen som har minskat elektrontätheten och därigenom är elektrontagare vid reaktionen. Rita en resonansformel för den dienofil i svarsrutan som motiverar ditt svar. Visa alla formella laddningar som inte är noll i den resonansstruktur som du ritat.



Namn:

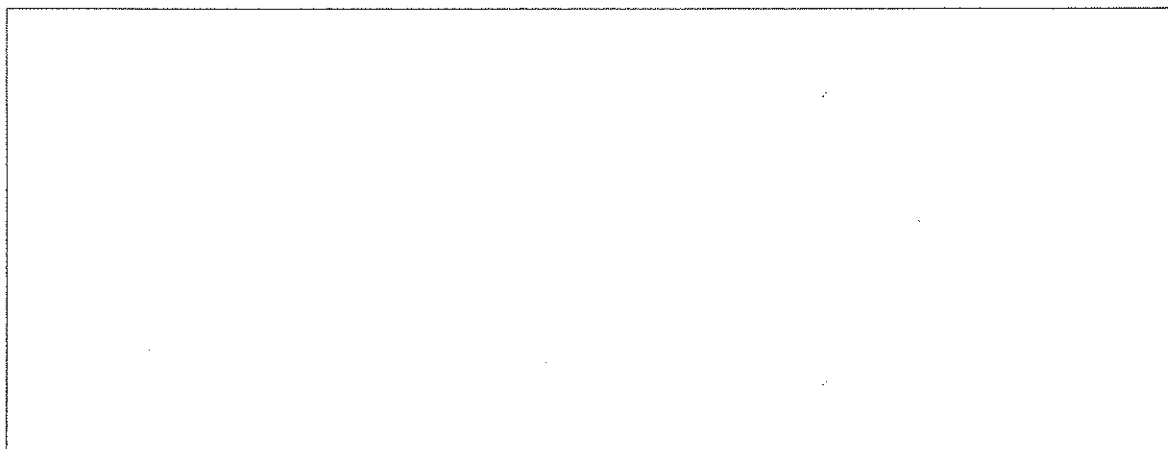
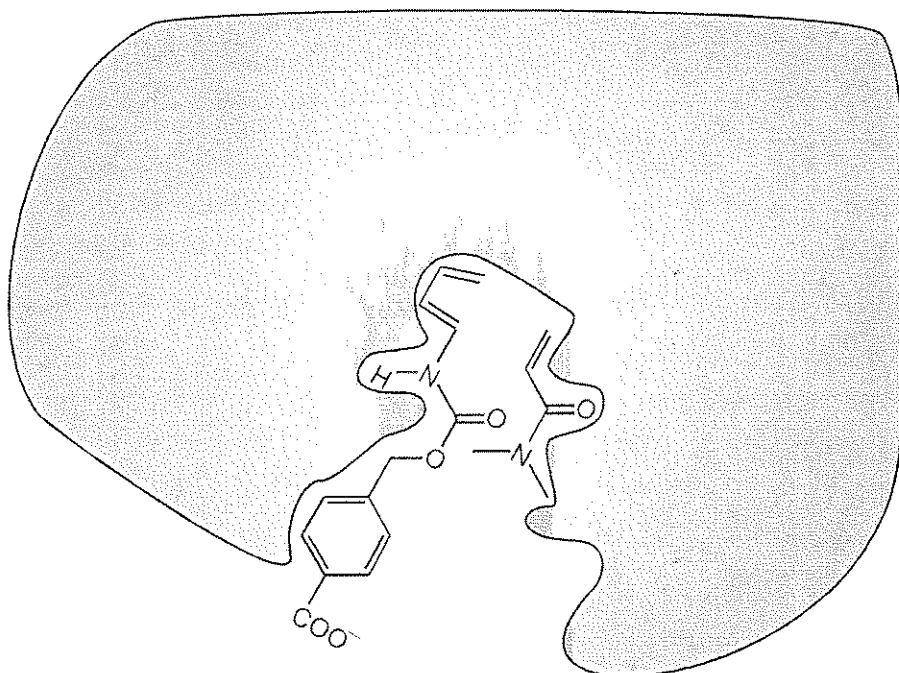
Kod: SWE

iii. Utifrån ditt påstående i del **(i)** och **(ii)** och genom att förstå stereokemin för den bildade okatalyserade produkten (Diels-Alderreaktionen mellan dienen och dienofilen) ska du rita huvudprodukten. Du behöver inte rita stereokemin för denna produkt.



c. Figuren nedan visar Diel-Alderreaktanter så som de kan se ut innan de övergår i transition state-tillståndet för att bilda produkt i det aktiva sätet hos det konstgjorda enzymet. Den grå ytan visar enzymet i genomskärning. Dienofilen är i det **undre** genomskärningsplanet medan dienen är i den **övre** delen då de två molekyler är bundna till varandra vid den aktiva ytan.

Rita i svarsrutan nedan strukturformeln för produkten som bildas vid den enzymkatalyserade reaktionen. Visa stereokemin av produkten och använd **R** och **R'** som du gjorde i uppgift a.



Namn:

Kod: SWE

d. Begrunda följande påståenden angående enzymer (konstgjorda eller naturligt förekommande).

Ange för följande påståenden om de är sanna eller falska. Ringa in det rätta svaret, sant eller falskt.

i. Enzymer binder starkare i transition state-tillståndet än vad de fria reaktanterna och produkten gör vid reaktion.

Sant

Falskt

ii. Enzymet förändrar jämviktskonstanten för reaktionen för att gynna produkten.

Sant

Falskt

iii. Enzymatisk katalys ökar alltid aktiveringsentropin för reaktionen jämfört med den okatalyserade reaktionen.

Sant

Falskt

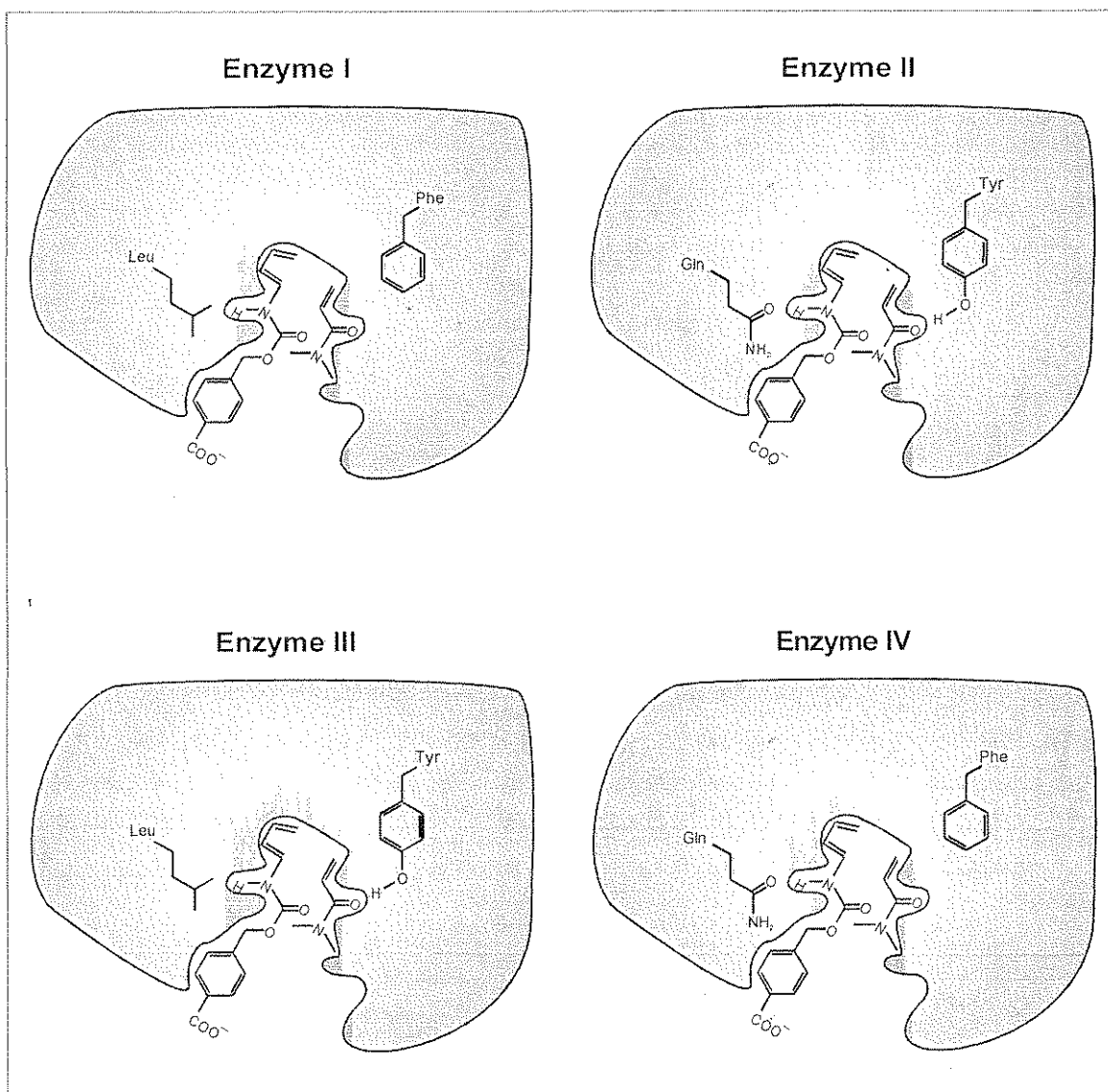
Namn:

Kod: SWE

e. Modifierade enzymer av det konstgjorda enzymet med olika katalytisk aktivitet har framställts (enzym I, II, III, och IV, se figuren nedan). Två aminosyra-rester som skiljer sig för de olika enzymerna visas nedan. Antag att enzymets funktionella grupper som visas är placerade i omedelbar närhet av de fragment som matchar reaktanternas transition state-tillstånd vid enzymets aktiva yta.

Vilket av nedanstående fyra enzymer tror du skulle ha den mest reaktionshöjande effekten i Diels-Alderreaktionen jämfört med en okatalyserad reaktion?

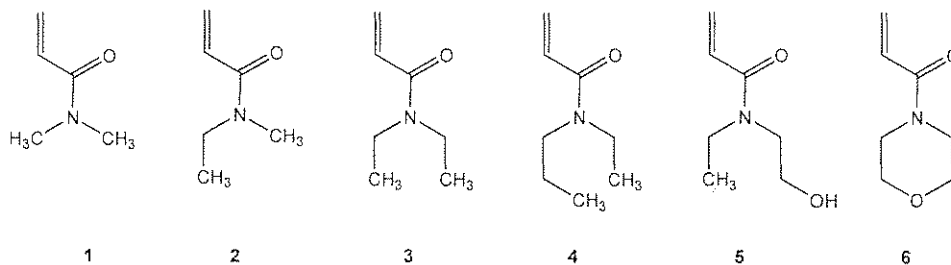
Enzym nr:



Namn:

Kod: SWE

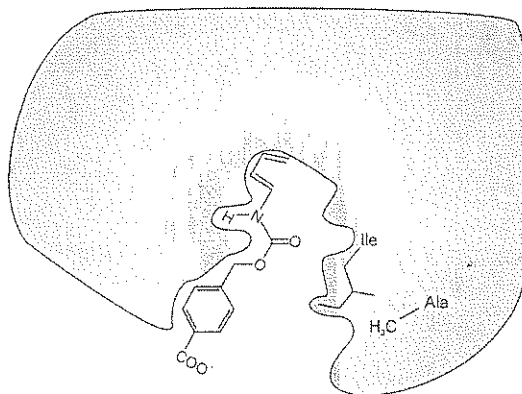
f. De artificiella enzymernas **V** och **VI** substratspecifika förmåga (se nedan) testades med dienofilreaktanterna **1** – **6**.



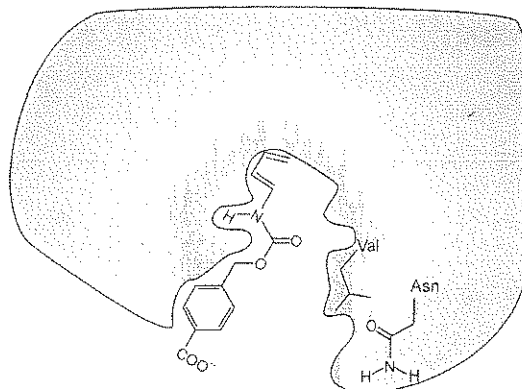
Dienofil **1** reagerar snabbast i den reaktion som katalyseras med det konstgjorda **enzymet V** (se nedan). Det konstgjorda **enzymet VI** katalyserar dock reaktionen snabbast med en annan dienofil. Ange vilken av de sex dienofilerna ovan som reagerar snabbast i Diels-Alderreaktionen som katalyseras av **enzymet VI**?

Dienofil nr:

Enzyme V



Enzyme VI

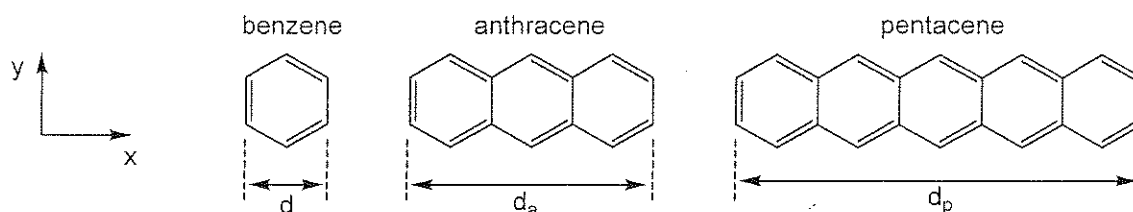


UPPGIFT 8

8,3% av totalpoängen

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

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är föroreningar som är skadliga för atmosfären och som finns i lysdioder och liknande applikationer. Denna uppgift handlar om linjära PAH vars bredd motsvarar bredden av en bensenring medan längden varierar. Specifika ämnen är bensen, antracen och pentacen vars strukturer ses nedan. Deras fysikaliska och kemiska egenskaper beror på i vilken utsträckning π elektronmolnet är delokaliserat över molekylerna.



a. Avståndet över bensenringen har diametern $d = 240$ pm. Använd denna information för att bestämma avståndet längs den horisontella (x -axeln) för respektive antracen och pentacen, d_a och d_p .

För antracen, $d_a =$

För pentacen, $d_p =$

b. Antag för enkelhets skull att bensens π -elektroner kan betraktas att vara begränsade till en kvadrat. I denna modell kan de konjugerade π -elektronerna hos PAH anses vara fria partiklar i en tvådimensionell rektangulär låda i xy -planet.

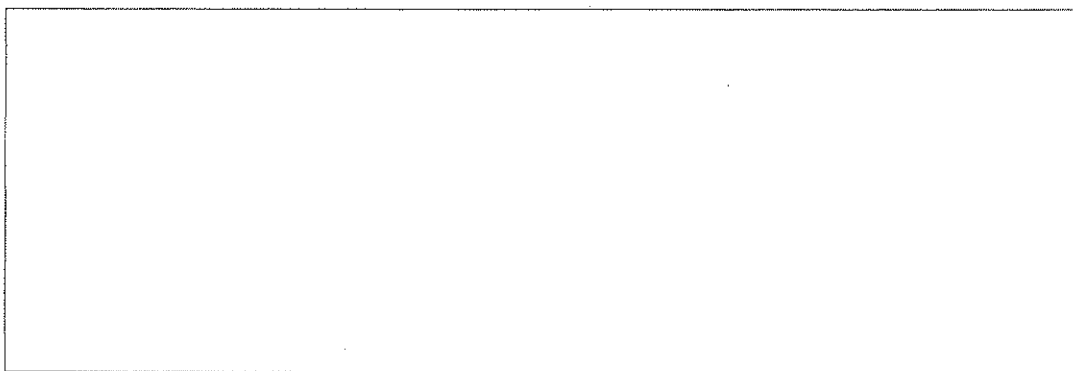
För elektroner i en tvådimensionell låda längs x -och y -axlarna, ges de kvantiserade energitillstånden hos dessa av

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

I denna ekvation är n_x och n_y kvanttal för energitillståndet och dessa kan vara heltal mellan 1 och ∞ , h är Plancks konstant, m_e är massan hos en elektron och L_x och L_y är lådans dimensioner.

I denna uppgift är π -elektronerna i PAH sådana kolväten som kan anses vara partiklar i en tvådimensionell låda. I denna uppgift kan kvanttalen n_x och n_y anses vara **oberoende** av varandra.

i. I denna uppgift kan man anta att en bensenenhet har x-och y-dimensioner som båda har längden d . Härled en allmän formel för kvantiserade energinivåer av linjär PAH som en funktion av kvanttalen n_x och n_y , längden d , antalet kondenserade ringar w , och de grundläggande konstanterna h och m_e .



ii. Energinivådiagrammet nedan för pentacen visar kvalitativt den energi och kvanttalen n_x , n_y , för alla nivåer inklusive den lägsta tomma energinivån som π -elektroner kan befinna sig i. Elektroner med motsatta spinn visas med pilar som pekar uppåt eller nedåt. Nivåerna är märkta med kvanttalen $(n_x; n_y)$.

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)

Namn:

Kod: SWE

Energivådiagrammet för antracen visas nedan. Notera att vissa energivåer kan ha samma energi. Fyll i energivådiagrammet med rätt antal upp- och ner-pilar som visar π -elektroner i antracen. Understrecken inuti parenteserna är kvanttal n_x, n_y , som du skall bestämma. Skriv in relevanta värden för n_x, n_y för varje fylld energivå samt lägsta ofyllda energivå.

Antracen:

— (;)
— (;) — (;)
— (;)
— (;)
— (;)
— (;)
— (;)
— (;)
— (;)

iii. Använd denna modell för att skapa ett energivådiagram för bensen och fyll på energivåerna med relevant antal elektroner. Inkludera energivåer upp till och med den lägsta tomma energivån. Märk varje energivå i diagrammet med motsvarande n_x, n_y . Förutsätt inte att modellen med en tvådimensionell låda som används här ger samma energivåer som andra modeller.

--

iv. Ofta är reaktiviteten av PAH omvänt korrelerat med energigapet ΔE mellan den högsta energinivån som upptas av π -elektroner och den lägsta tomma energinivån. Beräkna energigapet ΔE (i joule) mellan högsta ockuperade och lägsta lediga energinivå för bensen, antracen och pentacen. Använd ditt resultat från del ii) och iii) för antracen respektive bensen eller använd (2, 2) för den högsta ockuperade energinivån och (3, 2) för den lägsta tomma energinivån för dessa två molekyler (dessa två värden är kanske inte de riktiga värdena).

ΔE för bensen:

ΔE för antracen:

ΔE för pentacen:

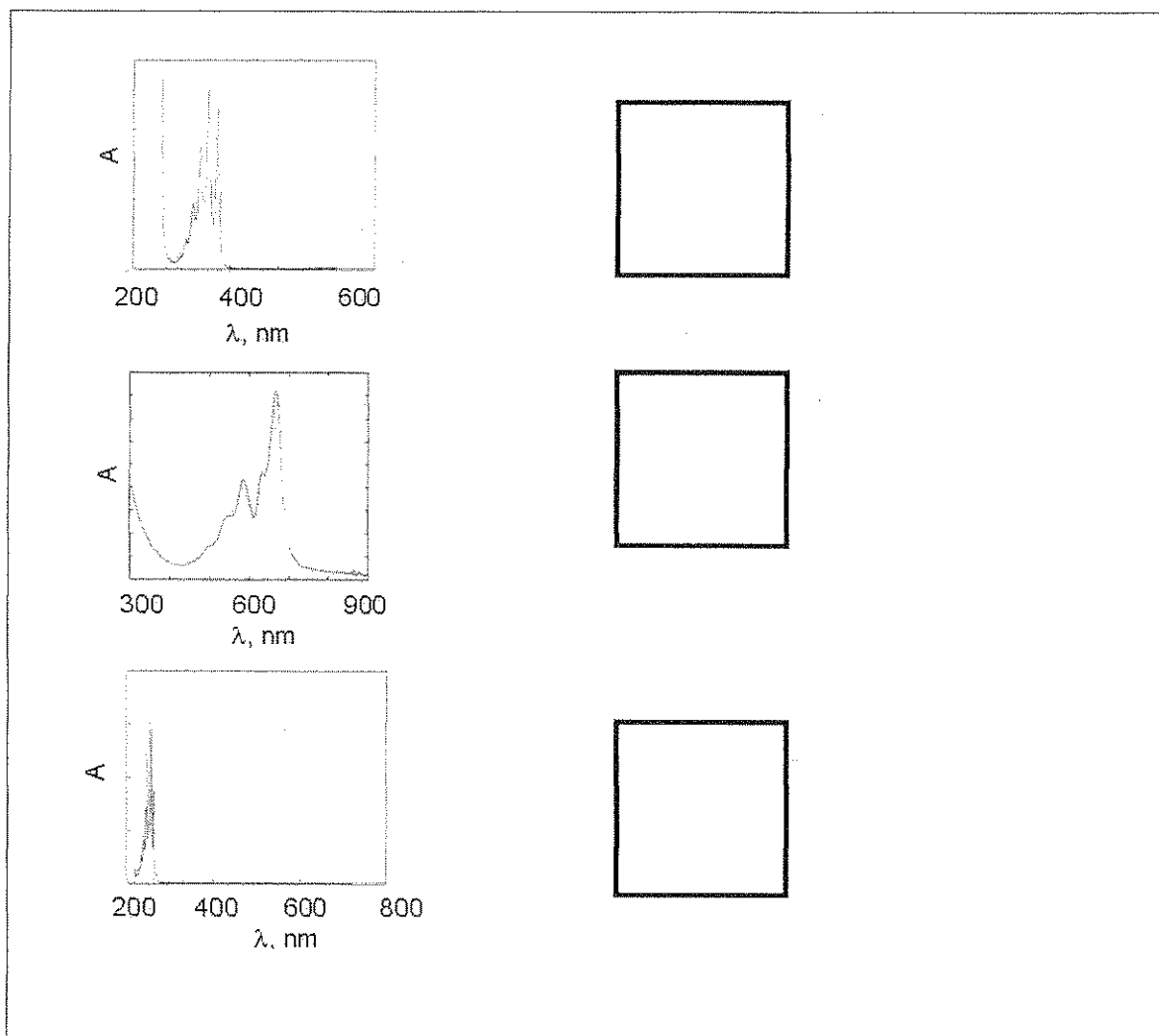
Namn:

Kod: SWE

Rangordna bensen (**B**), antracen (**A**), och pentacen (**P**) efter ökande reaktivitet genom att skriva in respektive bokstäver i nedanstående svarsruta.

minst reaktiv -----> Mest reaktiv

v. Nedan visas absorptionspektra (molära absorptionen som funktion av våglängden) för bensen (**B**), antracen (**A**), och pentacen (**P**). Ange utifrån en kvalitativ förståelse av "partikel i lådan modellen", vilken molekyl som hör till respektive spektrum genom att skriva korrekt bokstav i rutan till höger.

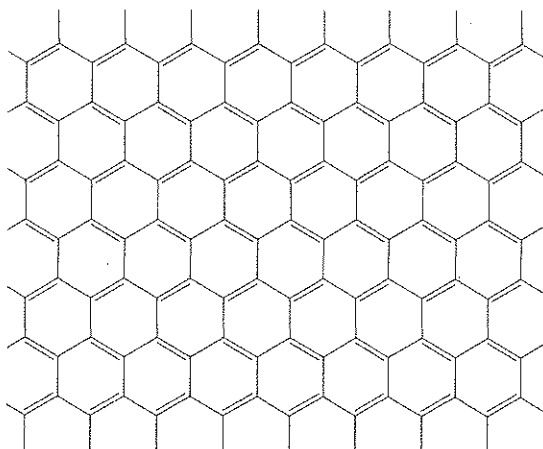


c. Grafen består av ett ark av kolatomer ordnade i en tvådimensionell struktur ordnade i ett bikakemönster. Det kan ses som ett extremfall av ett polyaromatiskt kolväte med en oändlig längd i de två dimensionerna. Nobelpriset i fysik tilldelades år 2010 Andrei Geim och Konstantin Novoselov för banbrytande experiment på grafen.

Namn:

Kod: SWE

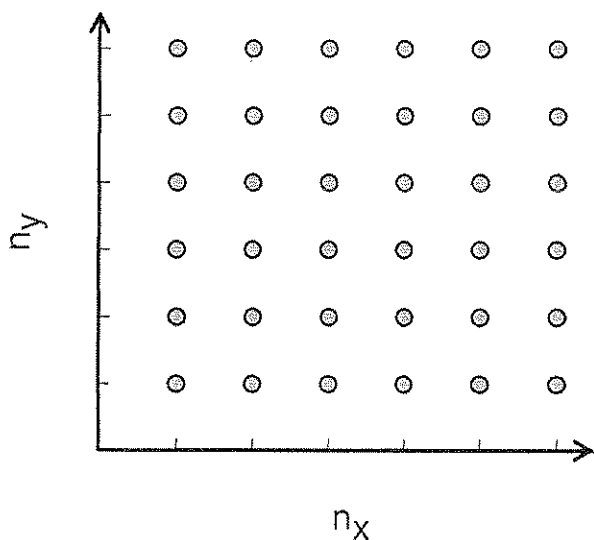
Betrakta ett grafenark med plana dimensioner där $L_x=25$ nm och $L_y=25$ nm. En del av detta ark ser du nedan.

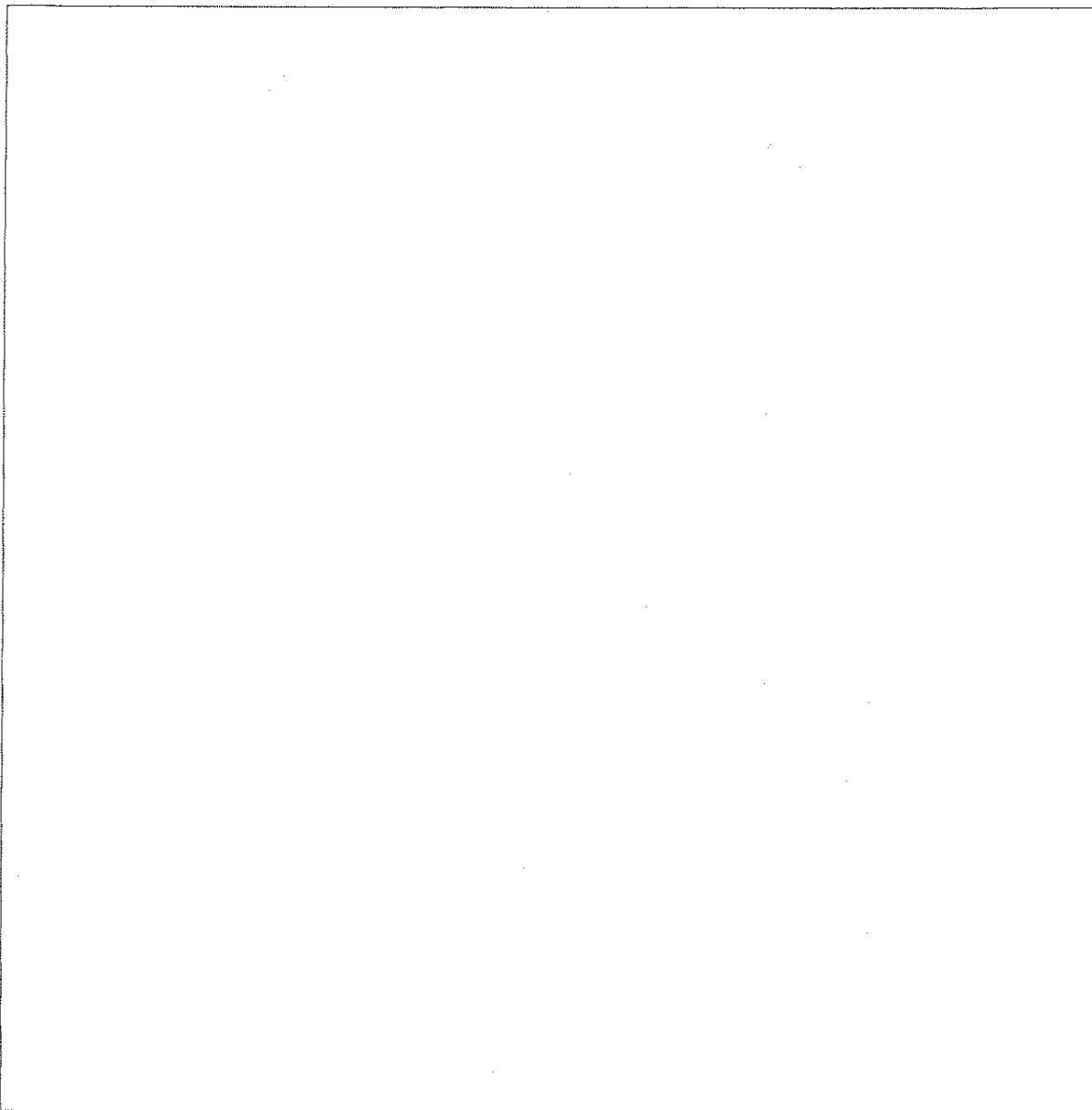


i. Arealen för en hexagonal 6-kolenhet är ~ 52400 pm². Beräkna antalet π -elektroner som finns i ett (25 nm \times 25 nm) ark av grafen. I denna uppgift kan du bortse från de elektroner som finns i bildkanten (dvs. de elektroner som inte ingår i fullständiga hexagoner).

ii. Man kan tänka sig att π -elektronerna i grafen är fria elektroner i en 2-dimensionell låda.

I system som innehåller ett stort antal elektroner finns det ingen enskild högst upptagna energinivå. Istället finns det många tillstånd med nästan samma energinivå som de som fortfarande är tomma. De högst ockuperade tillstånden bestämmer den så kallade Fermi-nivån. Fermi-nivån i grafen består av flera kombinationer av kvanttalen n_x och n_y . Bestäm förhållandet mellan Fermi-energinivån i kvadrater med storleken $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ i förhållande till den lägst fyllda nivån. Den lägst fyllda nivån har en "icke-noll" energi som är försumbar och som kan antas vara noll. För att lösa uppgiften kan man tänka sig att kvanttillstånden (n_x, n_y) är punkter på ett 2D-rutnät (se nedan), där man kan tänka sig att energinivåerna är fyllda med elektroner. För att bestämma antalet elektroner använder du dina resultat från del (i). Saknas detta värde använder du antalet 1000. (Detta kanske inte är det korrekta värdet.)





iii. Ledningsförmågan för grafen-liknande material är omvänt proportionellt mot energin mellan den lägsta obemannade och högsta ockuperade energinivån. Använd din analys och förståelsen om π -elektroner i PAH-föreningar och grafen för att förutsäga om ledningsförmågan hos en $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ kvadrat, vid given temperatur, är mindre än, lika med eller större än ledningsförmågan hos en $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ kvadrat av grafen (som är den största som hittills framställts) Ringa in korrekt svar.

mindre	lika	större
--------	------	--------