

19. – 29. juli 2018  
Bratislava, SLOVAKIET  
Prag, TJEKKIET

---

[www.50icho.eu](http://www.50icho.eu)

## TEORETISK PRØVE

Land:	
Navn (som det står i dit pas):	
Student code:	
Sprog:	



## 50<sup>th</sup> IChO 2018

International Chemistry Olympiad  
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



## Indholdsfortegnelse

Vejledning.....	2
Fysiske konstanter og relevante ligninger .....	3
Opgave 1. DNA .....	5
Opgave 2. Hjemtransport af afdøde i middelalderen.....	11
Opgave 3. Spirende elektromobilitet .....	19
Opgave 4. Søjlechromatografi af radioaktivt kobber .....	26
Opgave 5. Bøhmisk granat.....	31
Problem 6. På tur med Svampebob Firkant .....	37
Problem 7. Cidofovir.....	42
Problem 8. Caryophyllen .....	49



## Vejledning

- Denne pamflet indeholder 57 sider.
- Du må begynde så snart der bliver sagt **Start**.
- Du har **5 timer** til at besvare opgaven.
- Alle resultater og svar skal skrives tydeligt med **kuglepen inden for svarboksene**. Besvarelser uden for svarboksene vil ikke blive bedømt.
- Du har fået 3 ark kladdepapir. Hvis du har brug for mere så brug bagsiderne i opgavesættet. **Husk at kun besvarelser i svarboksene vil blive bedømt.**
- Det periodiske system og det synlige spektrum er ikke en del af opgavesættet. De er udleveret separat.
- Brug kun den udleverede kuglepen og ditto lommeregner.
- **Den officielle engelske udgave** er tilgængelig, hvis man spørger efter den. Den er kun til at afklare tvivlsspørgsmål.
- Hvis du har brug for at forlade rummet (for at bruge toilettet eller få en snack) så vift med det blå IChO-kort. En tilsynsførende vil følge dig ud.
- Den tilsynsførende vil sige til, når der er 30 minutter til der bliver sagt **Stop**.
- Du skal stoppe øjeblikkelig når der bliver sagt **Stop**. Hvis du stadig er i gang efter 30 sekunder vil du få 0 point for den teoretiske prøve.
- Efter der er blevet sagt **Stop** skal du lægge opgavesættet tilbage i din konvolut og vente på din plads. Den tilsynsførende vil indsamle konvolutten.



## Fysiske konstanter og relevante ligninger

Avogadros konstant:  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Idealgaskonstanten:  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

Lysets hastighed:  $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$

Plancks konstant:  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Faradays konstant:  $F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$

Standard tryk:  $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Normalt (atmosfærisk) tryk:  $p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

Absolut nulpunkt:  $273,15 \text{ K}$

Elektronens masse:  $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Unit:  $u = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Ångstrøm:  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Elektronvolt:  $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

Watt:  $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$

Idealgasligning:  $pV = nRT$

Termodynamikkens 1. lov:  $\Delta U = q + W$

Elektrisk kraft:  $P = UI$

hvor  $U$  er spænding og  $I$  er strømstyrke

Entalpi:  $H = U + pV$

Gibbs fri energi:  $G = H - TS$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -zFU_0^{\circ}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Reaktionsbrøk  $Q$   
for reaktion  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ :

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Entropiændring:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

hvor  $q_{\text{rev}}$  er varmeenergi i den reversible proces

Ændring i varmeenergi  
for temperatur-uafhængig  $c_m$ :

$$\Delta q = nc_m \Delta T$$

hvor  $c_m$  er den molære varmekapacitet



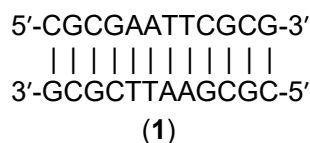
Van't Hoff's ligning:	$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Pufferligningen:	$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Nernst's ligning:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
Energi af en foton:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Sammenhæng mellem $E$ i eV og i J:	$E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/C}$
Lambert–Beers lov:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$
Bølgetal:	$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
Reduceret masse $\mu$ for molekyle AX:	$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$
Energi af harmonisk oscillator:	$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right)$
Arrhenius' ligning:	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$
Integreret udgave af hastighedslov:	
Nulte ordens reaktion:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Første ordens reaktion:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Anden ordens reaktion:	$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$



Teoretisk opgave 1 7 % af det totale	Spørgsmål	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Total
	Point	5	5	4	12	12	24	<b>62</b>
Score								

## Opgave 1. DNA

Palindromsekvenser er en interessant klasse af DNA. I en palindromisk dobbeltstregnet DNA (dsDNA) er sekvensen i den ene streng læst i retningen 5'→3' identisk med sekvensen af den komplementære streng læst i retningen 5'→3'. Det vil sige, at en palindromisk dsDNA består af to identiske strenge der er komplementære med hinanden. Et eksempel er det såkaldte Drew-Dickerson dodecanukleotid (1) givet her:



- 1.1 Hvor mange forskellige palindromiske dobbeltstrengede DNA dodecanukleotider (dvs. dsDNA med tolv basepar) findes der?

- 1.2 Hvor mange forskellige palindromiske dobbeltstrengede undecanukleotider (dvs. dsDNA med elleve basepar) findes der?

Smeltetemperaturen for dsDNA,  $T_m$ , er defineret som den temperatur, hvor 50 % af det oprindelige antal af DNA-dobbeltstrenge er dissocieret til enkeltstrenge.



- 1.3 Betragt Drew–Dickerson dodecanukleotidet (1). Antag at et G–C basepar bidrager mere til stabiliteten af dobbeltstrengen end et A–T basepar. Hvad er sandsynligheden for at  $T_m$  stiger, når et tilfældigt valgt basepar erstattes med et G–C basepar?

Sandsynlighed

Lad os kigge på de energimæssige forhold ved dannelsen af dobbeltstrengt DNA fra enkeltstrengene samt afhængigheden af længden af DNA og af temperaturen.

Ligevægtskonstanten for associationsreaktionen: enkeltstreng til dsDNA; er forskelligt for palindromisk dsDNA og ikke-palindromisk dsDNA. En opløsning af dsDNA med startkoncentrationen  $c_{\text{start}} = 1,00 \times 10^{-6}$  M blev opvarmet til  $T_m$  indtil ligevægten er indstillet.

- 1.4 Beregn ligevægtkonstanten for **association** af enkeltstrengene ved  $T_m$  for både ikke-palindromisk og palindromisk dsDNA.

Ikke-palindromisk dsDNA

Beregning:

$K =$



Palindromisk dsDNA

Beregn:

$K =$

Det gennemsnitlige bidrag til Gibbs fri energi for association af to enkeltstrengede til dsDNA blev tilnærmet ved at undersøge et udvalg af eksperimentelle betingelser. Værdierne blev bestemt til at være  $-6,07$  kJ/mol for et G–C basepar og  $-1,30$  kJ/mol for et A–T basepar i en dsDNA.





- 1.5 Hvor mange basepar er der i det **korteste** dsDNA oligonukleotid, som har et  $T_m$  over 330 K? Brug følgende værdier for ligevægtskonstanterne for association af enkeltstrengene til dsDNA ved temperaturen  $T_m$ :  $K_{IP} = 1,00 \times 10^6$  for en ikke-palindromisk dsDNA,  $K_P = 1,00 \times 10^5$  for en palindromisk dsDNA. Er det korteste oligonukleotid palindromisk eller ikke-palindromisk?

Beregning af antallet af basepar:

Minimumslængde for en ikke-palindromisk dsDNA:

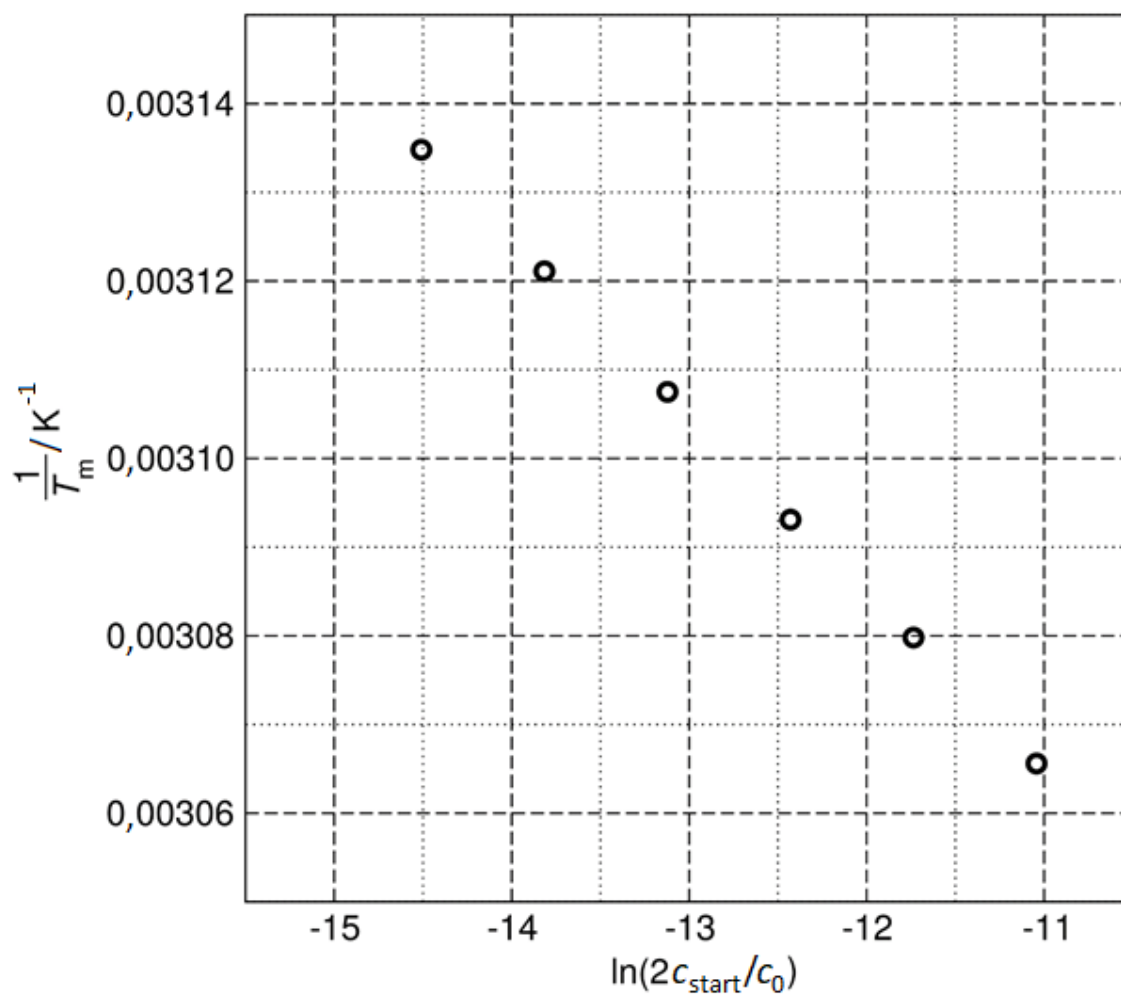
Minimumslængde for en palindromisk dsDNA:

Det korteste oligonukleotid er

- palindromisk  
 ikke-palindromisk



Lad os opgive den simplificerede antagelse om, at basepar bidrager individuelt til **association** af DNA-strengene. Temperaturafhængigheden af Gibbs fri energi for associationsprocessen kan undersøges direkte. Betragt Drew–Dickerson dodecanukleotidet (**1**): Sammenhængen mellem det reciproke af  $T_m$  og den naturlige logaritme af startkoncentrationen,  $c_{\text{start}}$  er givet nedenfor. (*Bemærk:* Der er anvendt en standardkoncentration på  $c_0 = 1 \text{ M}$ )



$c_{\text{start}} / 10^{-6} \text{ M}$	0,25	0,50	1,00	2,0	4,0	8,0
$T_m / \text{K}$	319,0	320,4	321,8	323,3	324,7	326,2



- 1.6 Beregn ændringen i standardentalpi,  $\Delta H^\circ$  og ændringen i standardentropi,  $\Delta S^\circ$  for association af DNA-enkeltstrengene til det palindromiske dobbeltstrengede Drew–Dickerson dodecanukleotid (1). Antag at  $\Delta H^\circ$  og  $\Delta S^\circ$  ikke afhænger af temperaturen.

Beregn:



Teoretisk opgave 2	Spørgsmål	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Total
	8 % af det totale	Point	1	4	4	2	6	10	17	14
	Score									

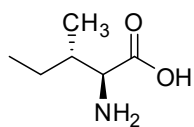
## Opgave 2. Hjemtransport af afdøde i middelalderen

Ved stuetemperatur er racemisering en langsom proces. Netop derfor kan det bruges til at datere biologiske genstande samt til at studere deres termiske historik. Lad os se på L-isoleucin (L-Ile) ((2*S*,3*S*)-2-amino-3-methylpentansyre) som et eksempel. Denne forbindelse isomeriserer på  $\alpha$ -carbon og danner (2*R*,3*S*)-2-amino-3-methylpentansyre, bedre kendt som D-*allo*-isoleucin. Eftersom det kun er på ét af de to stereocentre at konfigurationen skifter, kaldes processen for epimerisering i stedet for racemisering.

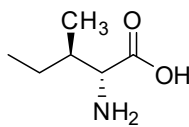
2.1 Kryds af ud for alle korrekte udsagn.

- D-*allo*-isoleucin og L-isoleucin har samme værdi for den specifikke optiske drejning, men forskelligt smeltepunkt.
- D-*allo*-isoleucin og L-isoleucin har samme numeriske værdi for den specifikke optiske drejning, men forskelligt fortegn. Smeltepunktet er det samme for begge stoffer.
- D-*allo*-isoleucin og L-isoleucin har forskellige værdier for den specifikke optiske drejning, men samme smeltepunkt.
- D-*allo*-isoleucin og L-isoleucin har både forskellige værdier for den specifikke optiske drejning og forskellige smeltepunkter.
- D-*allo*-isoleucin er ikke optisk aktiv.

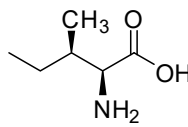
2.2 Tildel den absolutte konfiguration for hver stereoisomer af isoleucin.



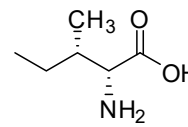
A



B



C



D

2*S*,3*R* (L-*allo*-isoleucin)
2*R*,3*S* (D-*allo*-isoleucin)
2*S*,3*S* (L-isoleucin)
2*R*,3*R* (D-isoleucin)



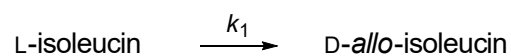
- 2.3 Ligevægtskonstanten,  $K_{ep}$ , for L-isoleucins epimerisering (ep) har værdien 1,38 (ved 374 K). Hvis vi sætter Gibbs fri energi af L-isoleucin til  $G_m^\circ = 0$  kJ/mol, bestem da Gibbs fri energi for alle fire strukturer **A–D** fra spørgsmål 2.2 ved 374 K.

<b>A</b>	kJ/mol
<b>B</b>	kJ/mol
<b>C</b>	kJ/mol
<b>D</b>	kJ/mol

- 2.4 Hvis vi inkluderer stereoisomerien omkring alle stereocentre, hvad er så det maksimale antal stereoisomerer af tripeptidet Ile-Ile-Ile?

Antallet af stereoisomerer er

Når epimeriseringen starter, kan vi se bort fra den modsatrettede reaktion. Epimeriseringen er i det tilfælde en første ordens reaktion:



Værdien af hastighedskonstanten ved 374 K er  $k_1(374 \text{ K}) = 9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  og ved 421 K er værdien  $k_1(421 \text{ K}) = 1,18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

I den følgende beregning forkortes koncentration af L-isoleucin til [L] og koncentrationen af D-*allo*-isoleucin forkortes til [D].

Lad os definere *de* også kaldet det diastereomere overskud (diastereomeric excess):

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100 \%$$



- 2.5 Lad os koge L-isoleucin i 1943 timer ved 374 K. Hvad er værdien af  $de$  (med tre betydende cifre) for L-isoleucin a) før kogning og b) efter kogning?

a) Før kogning

Beregning:

$de =$             % (med tre betydende cifre)

b) Efter kogning

Beregning:

$de =$             % (med tre betydende cifre)

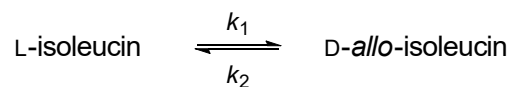


2.6 Hvor lang tid tager det at omdanne 10 % af L-soleucinen til D-*allo*-soleucin ved 298 K?

Beregning:

$t =$             år

I virkeligheden kan den modsatrettede reaktion ikke ignoreres. Det korrekte reaktionsskema med hastighedskonstanter ser således ud:





Lad os definere afvigelsen af koncentrationen fra dens ligevægtsværdi  $[L]_{\text{ligevægt}}$

$$x = [L] - [L]_{\text{ligevægt}}$$

Det kan vises at  $x$  afhænger af tiden  $t$  som givet herunder:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t},$$

hvor  $x(0)$  er afvigelsen fra ligevægt til tiden  $t = 0$  h.

- 2.7 Lad os koge en opløsning af 1,00 M L-isoleucin i 1943 timer ved 374 K. Hastighedskonstanten for reaktionen fra venstre mod højre er  $k_1(374 \text{ K}) = 9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ .  $K_{\text{ep}}$  for L-isoleucins epimerisering har værdien 1,38 (ved 374 K). I den følgende beregning forkortes koncentrationen af L-isoleucin til [L] og koncentrationen af D-*allo*-isoleucin forkortes til [D]. Bestem (med tre betydende cifre) a)  $[L]_{\text{ligevægt}}$  og b) det diastereomere overskud ( $de$ ) efter kogning.

a) Beregning:

$[L]_{\text{ligevægt}} =$  M



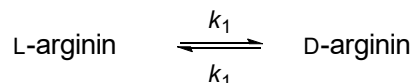


b) Beregning:

$d_e =$             % (med tre betydende cifre)



Aminosyrer med ét chiralt center undergår racemisering, eksempelvis så racemiserer L-arginin som vist herunder:



Udviklingen af koncentrationerne over tid er givet ved:

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

Hvor [D] og [L] er henholdsvis koncentrationerne af D- og L-arginin til tiden  $t$ ,  $k_1$  er hastighedskonstanten og størrelsen  $C$  bestemmes ud fra startbetingelserne.

Den romerske kejser Lothar III døde under en rejse til Sicilien i 1137. For at lette hjemsendelsen af hans lig, blev han umiddelbart efter sin død kogt i vand (373 K). Lad os prøve, ved hjælp af kinetik, at estimere hvor lang tid han blev kogt. Vi ved at hastighedskonstanten for arginin,  $k_1$ , (for racemisering internt i proteinet ved 373 K og pH = 7) har værdien  $5,10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

For at kunne analysere fordeingen af isomerer af arginin i Lothars knogler, er vi nødt til først at få arginin i opløsning. Lothars knogler blev derfor hydrolyseret i et stærkt surt miljø i 4 timer ved 383 K. Forholdet mellem de optiske isomerer var derefter  $\frac{[D]}{[L]} = 0,090$ . Lothars kone Richenza blev ikke kogt lige efter hendes død. Hendes knogler blev hydrolyseret ved hjælp af den samme procedure som beskrevet for Lothar og i hendes tilfælde var forholdet derefter  $\frac{[D]}{[L]} = 0,059$  (bemærk at racemiseringen også sker under hydrolyse med hastighedskonstanten  $k_1'$ , der er forskellig fra  $k_1$ ).

## 2.8 Hvor lang tid blev den romerske kejser Lothar III kogt i vand i 1137?

*Note:* Racemisering af arginin er en ekstremt langsom proces ved de temperaturer man typisk finder i grave. Da begge lig kun er en små 880 år gamle, kan vi se bort fra den naturlige racemisering, der er sket i det tidsrum, og kun se på den racemisering, der er sket ved behandling af ligene ved høj temperatur.



Beregning:

Økoning = h



<b>Teoretisk opgave 3</b>  8 % af det totale	Spørgsmål	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	Point	2	6	7	3	7	8
	Score						
	Spørgsmål	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	<b>Total</b>
	Point	6	10	5	2	6	<b>62</b>
	Score						

### Opgave 3. Spirende elektromobilitet

De fleste transportmidler nu til dags er baseret på fossile brændsler, selvom effektiviteten af forbrændingsmotorer er begrænset og typisk kun ligger mellem 20 % og 40 %.

3.1 Sæt kryds ved de faktorer, der kan øge effektiviteten af en motor:

- Forøgelse af friktionen imellem motorens mekaniske dele
- Forøgelse af forbrændingstemperaturen for brændstoffet i motoren
- Indsnævring af det temperaturinterval motoren arbejder ved
- Forøgelse af gastrykket i motoren

Brændselsceller er én måde hvorpå man kan øge effektiviteten af motoren i transportmidler. Motorens effektivitet kan forbedres ved hjælp af hydrogenbaserede brændselsceller.

3.2 Standarddannelsesentalpien for vand på væskeform er  $H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,84 \text{ kJ/mol}$ , og ændringen i standardforbrændingsentalpien for isooctan er  $\Delta H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5065,08 \text{ kJ/mol}$  (begge entalpier er givet ved 323,15 K). Omregn værdierne for forbrændingsentalpien til at være givet per masseenhed for ren flydende isooctan og for ren dihydrogengas.

$$\Delta H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) =$$

$$\Delta H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) =$$



- 3.3 Beregn standardhvilespændingen ( $U_0$ ) for en brændselscelle, der bruger dioxygengas og dihydrogengas (begge idealgasser ved 100 kPa og 323,15 K) til at producere vand på væskeform. Brug følgende værdier for standardentropien ved 323,15 K:  $S^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 70 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ,  $S^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 131 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ,  $S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ .

Beregninger:

$U_0 =$             V

- 3.4 Bestem den ideale termodynamiske effektivitet ( $\eta$ ) af en brændselscelle, der producerer vand på væskeform ved 353,15 K. Ved denne temperatur er standard-dannelsesentalpien for vand  $H^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -281,64 \text{ kJ/mol}$  og Gibbs fri energi for forbrændingsreaktionen er  $\Delta G^\circ = -225,85 \text{ kJ/mol}$ .

$\eta =$             %



- 3.5 Et polymermembran-elektrolyseanlæg opererer ved en spænding på 2,00 V og er drevet af et 10,0 MW vindturbin-anlæg, der kører på fuld styrke fra kl. 22.00 til kl. 6.00. Elektrolysen gav 1090 kg ren dihydrogen. Beregn elektrolyseudbyttet (defineret som massen af produceret dihydrogen divideret med den teoretisk mulige masse).

Beregninger:

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



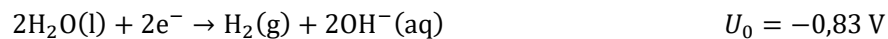
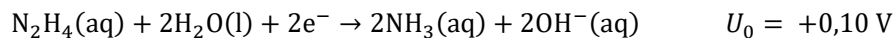
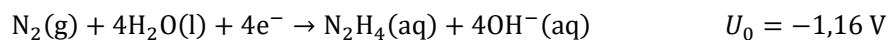
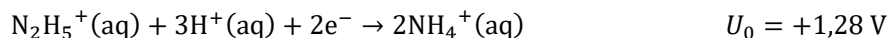
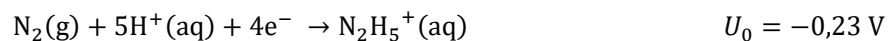
- 3.6 Beregn massen af dihydrogen, der er nødvendig til turen mellem Prag og Bratislava (330 km) med en gennemsnitsfart på 100 km/h i en bil udstyret med en 310 kW elektrisk motor, der arbejder ved 15 % af dens maksimale ydeevne. Antag at effektiviteten af den hydrogenbrændselscelle, der producerer energien, er 75 %, effektiviteten af motoren er 95 % og ændringen i Gibbs fri energi ved forbrændingsreaktionen af dihydrogen er  $\Delta G = -226$  kJ/mol.

Beregninger:

$m =$                       kg

Den lave effektivitet af hydrogenproduktion samt sikkerhedsproblemer ved opbevaring hindrer udbredelsen af hydrogenbaserede transportteknologier. Hydrazin ( $N_2H_4$ ) er derfor muligvis et bedre alternativ som brændsel i brændselsceller.

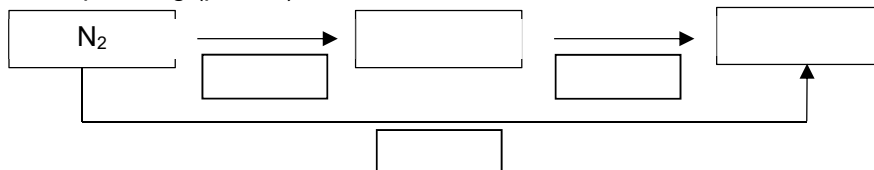
Følgende standardreduktionspotentialer for vandige opløsninger af hydrazin er givet:



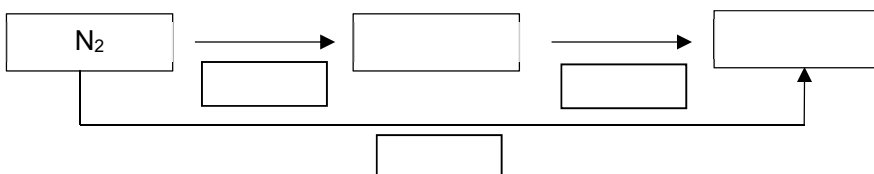


3.7 Udfyld Latimerdiagrammerne herunder med de former af hydrazin og ammoniak, der er fremherskende ved de givne betingelser. Opskriv reduktionspotentialerne under hver pil (der repræsenterer en halvcellereaktion). Opskriv alle nødvendige beregninger.

a) Sur opløsning (pH = 0)



b) Basisk opløsning (pH = 14)



Beregninger:

På grund af dets giftighed, lugt og påvirkning af miljøet er det ikke ønskværdigt at producere ammoniak i brændselsceller.





- 3.8 Opskriv nettoreaktionen for dekomponeringen af hydrazin (basiske betingelser) til (i) ammoniak og dinitrogen og (ii) dinitrogen og dihydrogen og beregn de tilhørende ligevægtskonstanter ved  $T = 298,15 \text{ K}$ .

Reaktionsskemaer for dekomponering af hydrazin:

Beregninger:

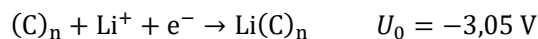
Hydrazin dekomponerer til  $\text{NH}_3$  og  $\text{N}_2$  i basisk opløsning:

$K =$

Hydrazin dekomponerer til  $\text{H}_2$  og  $\text{N}_2$  i basisk opløsning:

$K =$

Genopladelige lithiumionbatterier er et alternativ til brændselsceller. Lithiumbatterier bruger ofte grafit som den ene elektrode. Batteriet er opbygget således at klynger af lithium ligger imellem lag af grafit. Den anden elektrode er lavet af lithiumcobaltoxid, der reversibelt kan absorbere de lithiumioner, der bevæger sig fra den ene elektrode til den anden under henholdsvis opadning og afladning. Halvcellereaktionerne for systemet kan formelt set skrives som:





- 3.9 Brug reaktionsskemaerne givet herover til at opskrive totalreaktionen for den kemiske reaktion, der sker i et batteri under **afladning**. Angiv oxidationstallet for cobaltatomet.

- 3.10 Kryds af i de bokse, hvis udsagn er korrekte for **afladningen** af lithiumbatteriet beskrevet i 3.9:

Li(C) <sub>n</sub> -elektroden er	<input type="checkbox"/>	katode	<input type="checkbox"/>	fordi lithiumioner bliver reduceret her.
	<input type="checkbox"/>	anode	<input type="checkbox"/>	fordi lithiumioner bliver oxideret her.
LiCoO <sub>2</sub> -elektroden er	<input type="checkbox"/>	katode	<input type="checkbox"/>	fordi cobaltioner bliver reduceret her.
	<input type="checkbox"/>	anode	<input type="checkbox"/>	fordi cobaltioner bliver oxideret her.

- 3.11 Antag at en C<sub>6</sub>-enhed, en CoO<sub>2</sub>-enhed og et Li-atom tilsammen danner den mindste aktive batterimasse, der er nødvendig for at overføre én elektron mellem elektroderne. Brug den tilhørende hvilespænding til at beregne den teoretisk mulige reversible opladningskapacitet per masse (i enheden mAh/g) og energitætheden per masse (i enheden kWh/kg) af et sådant lithiumionbatteri.

Beregninger:

Opladningskapacitet ( $c_q$ ) = \_\_\_\_\_ mAh/g

Beregninger:

Energitæthed ( $\rho$ ) = \_\_\_\_\_ kWh/kg

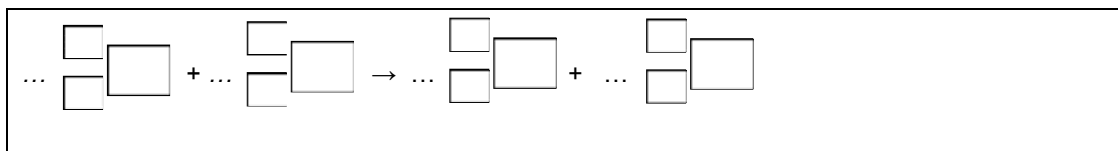


Teoretisk opgave 4 6 % af det totale	Spørgsmål	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Total
	Point	2	5	1	2	7	2	3	2	24
	Score									

## Opgave 4. Søjlechromatografi af radioaktivt kobber

$^{64}\text{Cu}$  til positron-emission-tomografi fremstilles ved at beskyde zink med deuteriumkerner (i det efterfølgende omtalt som det aktiverede produkt).

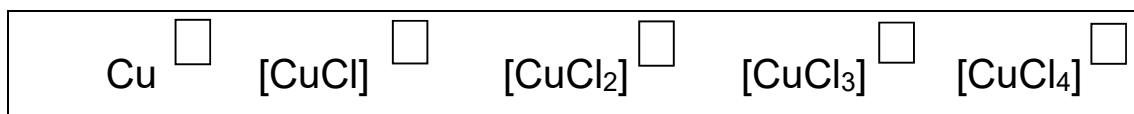
- 4.1 Opskriv et afstemt reaktionsskema for kernereaktionen mellem  $^{64}\text{Zn}$ -kerner og deuteriumkerner som giver  $^{64}\text{Cu}$ -kerner og en anden slags kerner. Udfyld nedenstående skema: angiv nukleontallet, protontallet og naturligvis de tilhørende koefficienter for alle kerner. Du skal ikke angive andet.



Det aktiverede produkt opløses i koncentreret saltsyre ( $\text{HCl}(\text{aq})$ ) og giver en blanding, der indeholder  $\text{Cu}^{2+}$ - og  $\text{Zn}^{2+}$ -ioner og deres respektive chloridkomplekser.

- 4.2 Beregn molbrøken af negativt ladede kobberforbindelser i forhold til stofmængden af kobber i det aktiverede produkt. Antag  $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ M}$ . De trinvis kompleksitetskonstanter,  $K_K$  er angivet i tabel 1.

Før du går i gang med beregningerne, skal du lige skrive ladningerne af nedenstående kobberforbindelser i de tilhørende tomme bokse:



Tabel 1. De trinvis kompleksitetskonstanter  $K_K(i)$  for Cu-forbindelserne (ladningerne er udeladt i formlerne).  $K_K(i) = \frac{[\text{MCl}_i]}{[\text{M}] \cdot [\text{Cl}]^i}$ ,  $\text{M} = \text{Cu}$

	$i$ $[\text{CuCl}_i]$			
	1	2	3	4
$K_K(i)$	2,36	1,49	0,690	0,055



Beregning:

Molbrøk =

(svaret skal gives med to decimaler)

Blandingen af  $\text{Cu}^{2+}$ - og  $\text{Zn}^{2+}$ -ioner og deres respektive chloridkomplekser blev adskilt ved hjælp af en anion-ionbytter-resin. Den tørre resin på  $\text{OH}^-$ -form blev udblødt i vand og opslæmningen blev overført til en søjle. For at mætte søjlen med  $\text{Cl}^-$ -ioner (dvs. at få resin'en på  $\text{Cl}^-$ -form) blev resin'en skyllet igennem med saltsyre og overskydende, ikke bundne, chloridioner blev vasket ud af søjlen med demineraliseret vand.

4.3 Inden skylningen med saltsyre, havde alt laboratorietemperatur. Ændrede søjlen temperatur ved at blive skyllet igennem med saltsyre?

- Nej.
- Ja, temperaturen faldt.
- Ja, temperaturen steg.

Blandingen af  $\text{Cu}^{2+}$ - og  $\text{Zn}^{2+}$ -ioner og deres respektive chloridkomplekser blev overført til den resin-fyldte søjle. Saltsyre blev anvendt som eluent.

Ved at anvende en simpel eksperimentelt bestemt formel, kan man beregne de størrelser, som bestemmer de gennemsnitlige elueringssegenskaber for både kobberforbindelser og zinkforbindelser på søjlen.



Retentionsvolumen,  $V_R$  (det volumen af den mobile fase, hvor 50 % af forbindelsen er blevet elueret fra søjlen), kan beregnes ved at anvende følgende formel:

$$V_R = D_g \times m_{\text{resin,tør,OH form}} + V_0$$

- 4.4 Brug de gennemsnitlige massefordelingskoefficienter,  $D_g$ , ( $D_g(\text{kobberforbindelser}) = 17,4$  mL/g,  $D_g(\text{zinkforbindelser}) = 78,5$  mL/g) til at beregne retentionsvolumen  $V_R$  i mL for både kobberforbindelserne og zinkforbindelserne. Massen af tør resin på OH<sup>-</sup> form,  $m_{\text{resin,tør,OH form}} = 3,72$  g og  $V_0 = 4,93$  mL.

Beregning:

$V_R(\text{kobberforbindelser}) =$  mL (svaret skal gives med en decimal)

$V_R(\text{zinkforbindelser}) =$  mL (svaret skal gives med en decimal)

Hvis du ikke kan bestemme svaret, så brug  $V_R(\text{kobberforbindelser}) = 49,9$  mL og  $V_R(\text{zinkforbindelser}) = 324$  mL i de videre udregninger.

Ved at anvende en anden simpel eksperimentelt bestemt formel, kan man beregne hvornår adskillelsen af to grupper af forbindelser, **A** og **B**, er fuldstændig. Det er den hvis:

$$V_{0,001}(\mathbf{A}) - V_{0,999}(\mathbf{B}) > 10 V_c$$

hvor  $V_{0,001}$  er volumen af den mobile fase, hvor 0,1 % af **A** er blevet elueret fra søjlen og  $V_{0,999}$  er volumen af den mobile fase, hvor 99,9 % af **B** er blevet elueret fra søjlen.

$$V_{0,001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6,91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0,001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6,91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0,999}(\mathbf{B}) = 2 V_R(\mathbf{B}) - V_{0,001}(\mathbf{B})$$



- 4.5 Lav en udregning, der gør det muligt at beslutte om kobberforbindelserne blev fuldstændigt separeret fra zinkforbindelserne. Antag at  $V_c = 10,21$  mL,  $d_p = 0,125$  mm og  $L_c = 13,0$  cm.

$V_{0,001}(A) =$                       mL

$V_{0,999}(B) =$                       mL

Det er muligt at adskille kobberforbindelserne fra zinkforbindelserne.

Sandt       Falskt

- 4.6 Beregn den teoretiske værdi for den totale ionbyttemassekapacitet for den tørre resin brugt i denne opgave,  $Q_{m,theor}$ , i mmol/g. Antag, at det kun er tetraalkylammonium-grupperne der er aktive i ionbytningen i denne resin. Antag også, at der ikke er andre nitrogenholdige forbindelser tilstede i resin'en. Masseprocenten af nitrogen i den tørre resin er 4,83 %.

$Q_{m,theor} =$                       mmol/g (svaret skal gives med to decimaler)

Hvis du ikke kan bestemme svaret, så brug  $Q_{m,theor} = 4,83$  mmol/g i de videre beregninger.

I virkeligheden er det ikke alle tetraalkylammonium-grupper, der deltager i ionbytningen. For at bestemme den totale ionbyttervolumenkapacitet,  $Q_v$ , blev søjlen fyldt med 3,72 g tør resin på Cl<sup>-</sup>-form. Søjlen blev skyllet med et overskud af natriumsulfatopløsning. Eluenten blev overført til en 500 mL målekolbe og fyldt med demineraliseret vand op til mærket. En portion på 100 mL blev titreret med 0,1027 M sølvnitratopløsning. Ved ækvivalenspunktet var der anvendt 22,20 mL sølvnitratopløsning. Volumen af den udblødte resin,  $V_c$ , var 10,21 mL.

- 4.7 Beregn  $Q_v$  for den udblødte resin i mmol af aktive tetraalkylammonium-grupper per mL af den udblødte resin.

$Q_v =$                       mmol/mL (du skal angive svaret med to decimaler)

Hvis du ikke kan bestemme svaret, så brug  $Q_v = 1,00$  mmol/mL i de videre udregninger.



4.8 Beregn molbrøken ( $x$ ) af tetraalkylammonium-grupper, der deltager aktivt i ionbytningen.

$x =$

(Svaret skal gives med tre decimaler)



<b>Teoretisk opgave 5</b>	Spørgsmål	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
	Points	3	3	1	5	3	2	4	1	2
	Score									
8 % af det totale	Spørgsmål	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	<b>Total</b>
	Points	5	7	3	2	6	1	1	1	<b>50</b>
	Score									

## Opgave 5. Bøhmisk granat

Bøhmisk granat (pyrop) er en berømt tjekkisk blodfarvet halvædelsten. Den kemiske sammensætning af naturlig granat er givet ved den generelle empiriske formel  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , hvor  $A^{II}$  er en divalent kation og  $B^{III}$  er en trivalent kation. Granat har en kubisk enhedscelle, som indeholder 8 formelenheder. Strukturen indeholder tre typer polyeder:  $A^{II}$  kationen sidder i en dodekaedrisk position (den er omgivet af otte O atomer),  $B^{III}$  kation sidder i en oktaedrisk position (den er omgivet af seks O atomer) og  $Si^{IV}$  sidder i en tetraedrisk position (den er omgivet af fire O atomer).

Det mest almindelige granatmineral er almandin med formelen  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ . Enhedscellen har kantlængden,  $a = 11,50 \text{ \AA}$ .

5.1 Beregn den teoretiske densitet af almandin.

$\rho =$                       g/mL

Den bøhmiske granat har sammensætningen  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ . Den rene forbindelse er farveløs og farven i naturlige granater kommer fra chromoforer – overgangsmetalkationer som erstatter de oprindelige kationer. Den røde farve i Bøhmisk granat kommer fra bittesmå mængder af  $Cr^{III}$ -ioner i de oktaedriske positioner (oct) og  $Fe^{II}$ -ioner i de dodekaedriske positioner.

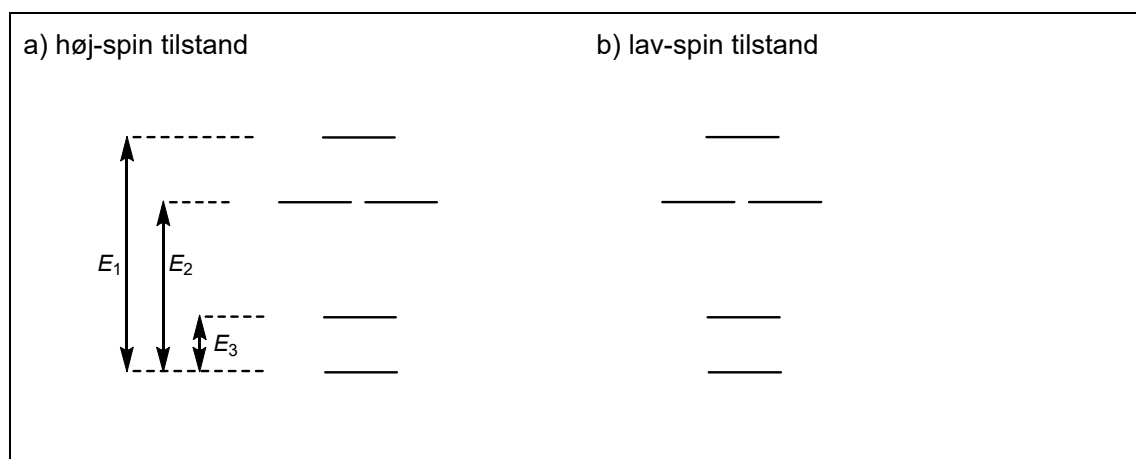
5.2 Tegn et  $d$ -orbitaldiagram med elektroner for  $[Cr^{III}O_6]^{oct}$ .





- 5.3 Bestem de metaller fra første overgangsperiode der opfylder følgende: Hvis den trivalente kation  $M^{III}$  er **oktaedrisk** koordineret, fås et diamagnetisk system i lav-spin tilstanden og et paramagnetisk system i høj-spin tilstanden.

- 5.4 Nedenstående figur viser  $d$ -orbital opsplitningen i et dodekaedrisk krystalfelt (dod). Indtegn elektronerne for  $[Fe^{II}O_8]^{dod}$ -chromoforen for begge situationer.



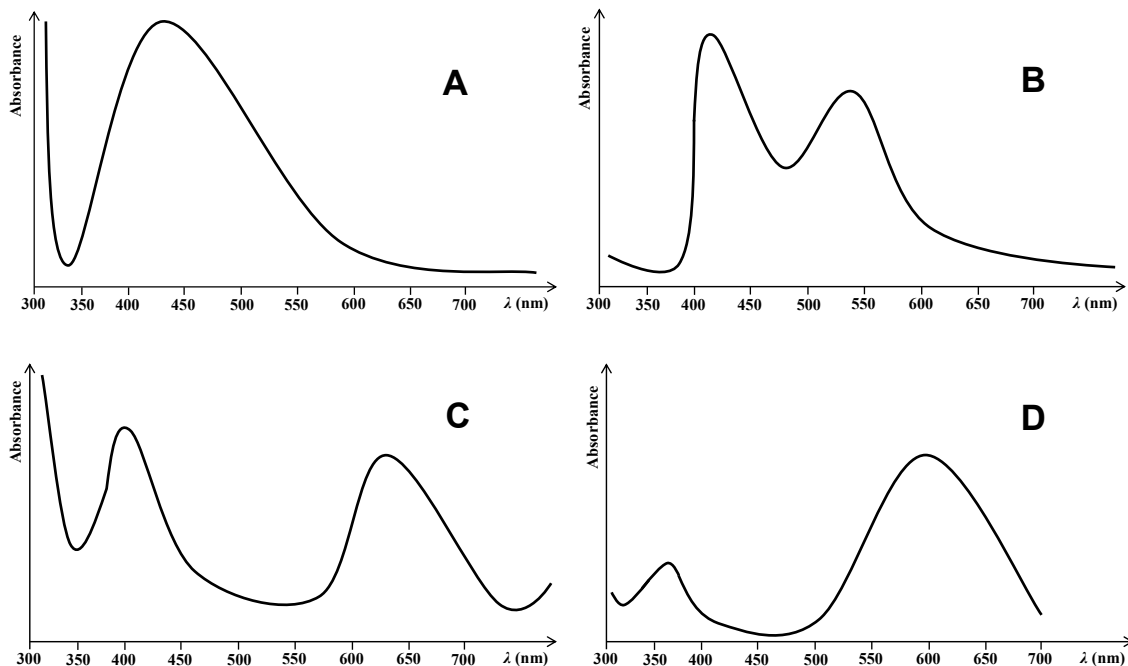
- 5.5 Angiv uligheder, der viser hvorledes spinparringsenergien ( $P$ ) forholder sig til energierne  $E_1$ ,  $E_2$  og  $E_3$  for begge tilstande. ( $P < E_1 + E_2 + E_3$  er et eksempel på en sådan ulighed)

a) høj-spin-tilstand:	$P$
b) lav-spin-tilstand:	$P$

- 5.6 Antag  $P > E_3$ . Bestem de metaller fra første overgangsperiode der opfylder følgende: Hvis den divalente kation  $M^{II}$  er **oktaedrisk** koordineret, er den diamagnetisk i lav-spin tilstanden og paramagnetisk i høj-spin tilstanden.



Nedenstående figurer viser forsimplede absorptionspektre for fire farvede mineraler – blodfarvet Bøhmisk granat, grøn uvarovit, blå safir og gul-orange citrin.



5.7 Hvilket spektrum passer til hvilket mineral?

Bøhmisk granat:

Safir:

Uvarovit:

Citrin:

5.8 Hvordan vil en bøhmisk granat se ud, hvis den belyses med monochromatisk blå-grønt (blue-green) lys?

Rød/Red

Blå/Blue

Gul-orange/Yellow-orange

Sort/Black

Gul/Yellow

Blå-grøn/Blue-green

Violet/Violet

Hvid/White

Andradit er endnu et granatmineral; dets kemiske sammensætning er  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ . En dobbelt kationsubstitution –  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  for  $\text{Fe}^{\text{III}}$  i den oktaedriske position (oct) og  $\text{Fe}^{\text{III}}$  for  $\text{Si}^{\text{IV}}$  i den tetraedriske position (tet) – giver det sorte schorlomit. Schorlomits kemiske sammensætning kan skrives som  $\text{Ca}_3[\text{Fe},\text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si},\text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$ .



- 5.9 Beregn hvor mange procent af  $\text{Si}^{\text{IV}}$ -ioner i en (Rasmus) klump af schorlomit, der skal substitueres med  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , hvis man ved at 5 % af  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -ionerne i de oktaedriske positioner er substitueret med  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -ioner.

$p =$                     %

Farven af dette mineral skyldes to chromoforer:  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$  og  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$ . Den centrale ion for begge chromoforer har samme antal uparrede elektroner.

- 5.10 Tegn  $d$ -orbitaldiagrammerne for begge chromoforer og indtegn elektronerne i diagrammerne.

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ :

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$ :

Det tetraedriske ligandfelt giver en mindre opsplitting end det oktaedriske ligandfelt ( $\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$ ). Lidt overraskende gælder der for  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ionen, at energien for den første  $d-d$  overgang (selvom den har lav intensitet) for den oktaedriske chromofor er mindre ( $11000 \text{ cm}^{-1}$ ) end den for den tetraedriske ( $22000 \text{ cm}^{-1}$ ).

- 5.11 Beregn størrelsen af spinparringsenergien ( $P$ ) og størrelsen af  $\Delta_{\text{oct}}$ - og  $\Delta_{\text{tet}}$ -opsplitningen. Antag at spinparringsenergien er den samme for begge chromoforer.

$P =$                      $\text{cm}^{-1}$

$\Delta_{\text{oct}} =$                  $\text{cm}^{-1}$

$\Delta_{\text{tet}} =$                  $\text{cm}^{-1}$



Syntetisk granat YAG (YttriumAluminiumGranat), der anvendes i optoelektronik, har sammensætningen  $Y_3Al_5O_{12}$ . Dens struktur kan udledes fra den generelle granatstruktur  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , ved at sætte ionerne  $Y^{III}$  og  $Al^{III}$  i A-, B- og Si-positionerne.

5.12 Bestem ud fra din viden om de relative ionradier, hvilken kation der sidder hvor.

A:	B:	Si:
----	----	-----

5.13 Til brug i LED-teknologi blev YAG dopet med  $Ce^{III}$ . Bestem værdierne for henholdsvis  $x$  og  $y$  i formlen for YAG hvor 5 % af yttriumionerne er substitueret med cerium.



$x =$                        $y =$

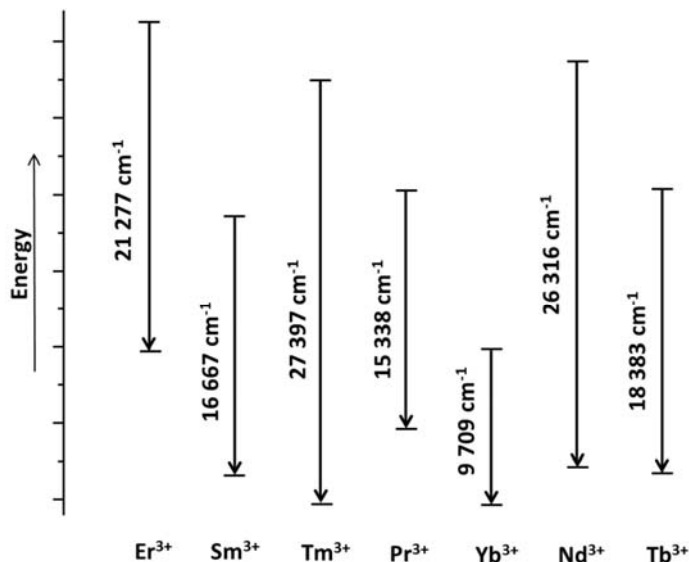
Hvis du ikke har et resultat, så anvend  $x = 2,25$  og  $y = 0,75$ .

5.14 Den  $Ce^{III}$ -doped YAG kan fremstilles ved at opvarme en blanding af  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  og  $CeO_2$  i en  $H_2$ -atmosfære. Anvend formlen fra 5.13, til at opskrive et afstemt reaktionsskema for denne reaktion med de mindst mulige heltallige koefficienter.

--



Doping af YAG-strukturen med ioner af sjældne jordarter gør det muligt at producere lasere med emissionsbølgelængder i området fra UV til midt-IR. I nedenstående skema er vist simplificerede  $f-f$  energiovergange for udvalgte ioner af sjældne jordarter.



5.15 Hvilken kation har en overgang, der svarer til blåt lys?

<input type="checkbox"/> $\text{Er}^{3+}$	<input type="checkbox"/> $\text{Sm}^{3+}$	<input type="checkbox"/> $\text{Tm}^{3+}$	<input type="checkbox"/> $\text{Pr}^{3+}$
<input type="checkbox"/> $\text{Yb}^{3+}$	<input type="checkbox"/> $\text{Nd}^{3+}$	<input type="checkbox"/> $\text{Tb}^{3+}$	

5.16 Beregn emissionsbølgelængden for dette lys.

$\lambda =$	nm
-------------	----

5.17 Ifølge legenden anvendte Noah (og Gandalf) en stav med en granat som lygte under sin rejse. Antag at der her kun er tale om fotoluminescens. Hvilken farve lyste Noahs stav med, hvis den var isat en blodfarvet bøhmisk granat.

<input type="checkbox"/> Rød/Red	<input type="checkbox"/> Blå/Blue	<input type="checkbox"/> Gul-orange/Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Sort/Black
<input type="checkbox"/> Gul/Yellow	<input type="checkbox"/> Blå-grøn/Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet/violet	<input type="checkbox"/> Hvid/White

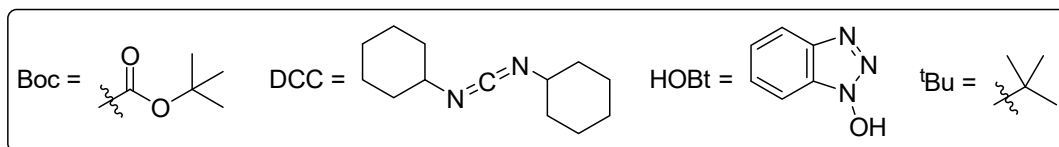
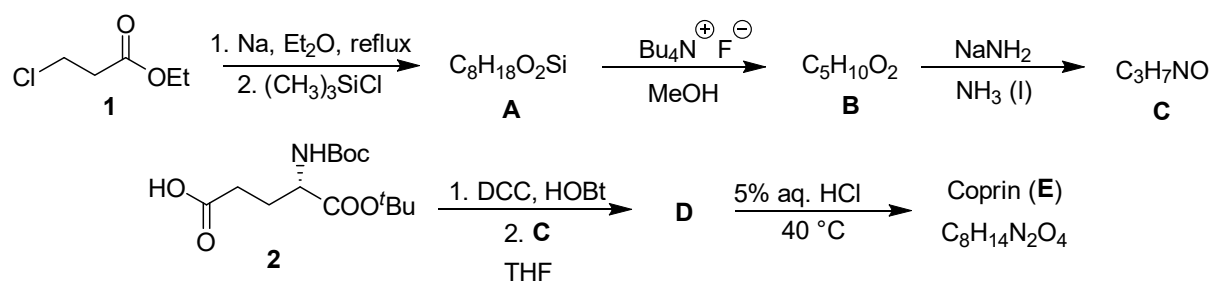


Teoretisk opgave 6 7 % af det totale	Spørgsmål	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Total
	Points	18	4	8	3	4	12	16	3	68
Score										

## Problem 6. På tur med Svampebob Firkant

I Tjekkiet og Slovakiet er der tradition for at gå på svampejagt. Nogle af deres svampearter er spiselige, mens andre er uspiselige eller giftige.

Blækhat (*Coprinopsis atramentaria*) er spiselig og meget lækker. Den indeholder en naturlig forbindelse der hedder coprin (**E**), som nemt kan syntetiseres fra ethyl-3-chloropropanoat (**1**).



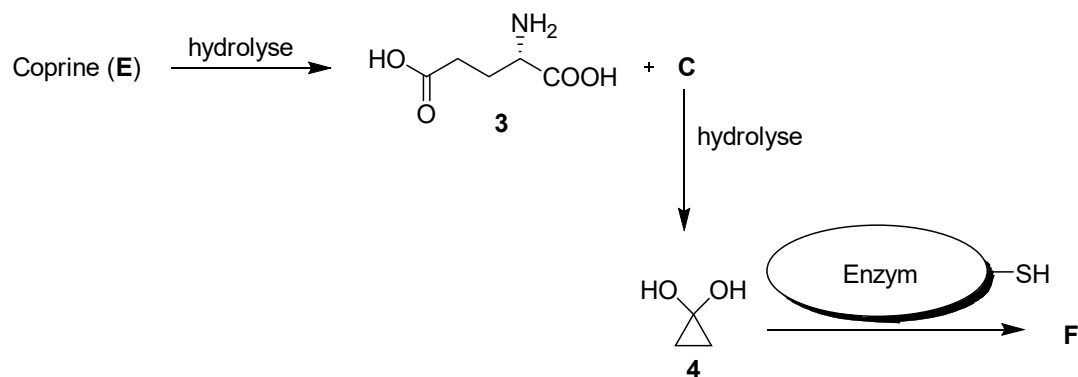
- 6.1 Tegn strukturformler for forbindelserne **A–E**. Angiv stereokemi, når det er nødvendigt. *Hint: Den første reaktion, der giver forbindelse **A** forløber via et organometallisk intermedat, som derefter laver en cyklisk forbindelse.*

A	B	C



<b>D</b>	<b>E</b>
----------	----------

I menneskekroppen hydrolyserer coprin til L-glutaminsyre (**3**) og forbindelserne **C** og **4**, som er ansvarlige for coprins uønskede bivirkninger. De hæmmer enzymet acetaldehyddehydrogenase, der er involveret i nedbrydningen af alkohol. Når enzymet er hæmmet, vil det ethanal, der bliver dannet af alkoholdehydrogenase, ophobes i kroppen, hvilket giver voldsomme tømmermænd (også kaldet antabus-effekten). Det aktive site af enzymet indeholder en cystein med en SH-gruppe, som bliver blokeret af enten forbindelse **C** eller **4**.



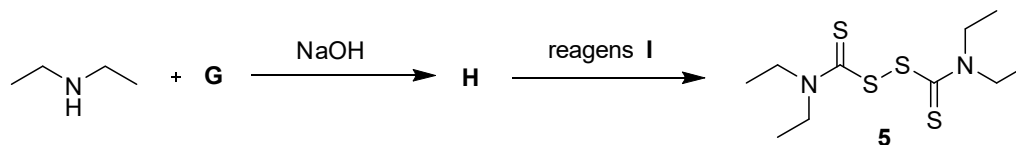
Enzym = acetaldehyddehydrogenase

- 6.2 Tegn strukturen **F** af enzymet, der er hæmmet af forbindelse **4**. Du skal her tegne enzymet på samme måde som på billedet ovenfor.

<b>F</b>
----------



Antabus-effekten har sit navn efter antabus (**5**), som er det mest kendte medikament brugt i behandlingen af alkoholafhængighed. Dette medikament kan syntetiseres på følgende måde:



6.3 Tegn forbindelserne **G** og **H**. *Hint: Forbindelse H har fem carbonatomer.*

<b>G</b>	<b>H</b>
----------	----------

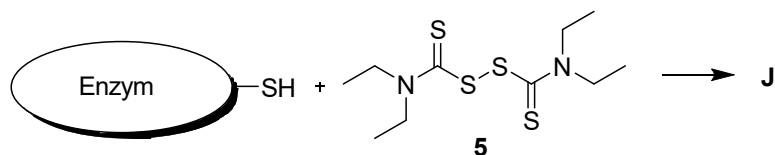
6.4 Marker alle mulige reagenser, der kan bruges som reagens **I**, fra følgende liste

- |                                                                            |                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> <i>m</i> -chloroperbenzoylsyre ( <i>m</i> -CPBA)  | <input type="checkbox"/> fortyndet H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>          |
| <input type="checkbox"/> Zn/CH <sub>3</sub> COOH                           | <input type="checkbox"/> NaBH <sub>4</sub>                                |
| <input type="checkbox"/> I <sub>2</sub>                                    | <input type="checkbox"/> varm koncentreret H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O | <input type="checkbox"/> AlCl <sub>3</sub>                                |





Måden hvorpå antabus hæmmer acetaldehyddehydrogenase ligner effekten, der sås for forbindelse **C** og **4**.

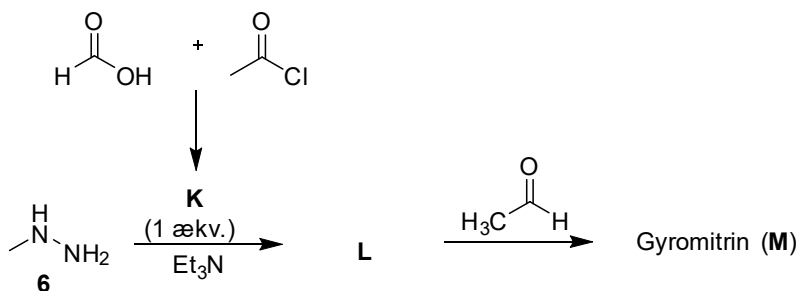


Enzym = acetaldehyddehydrogenase

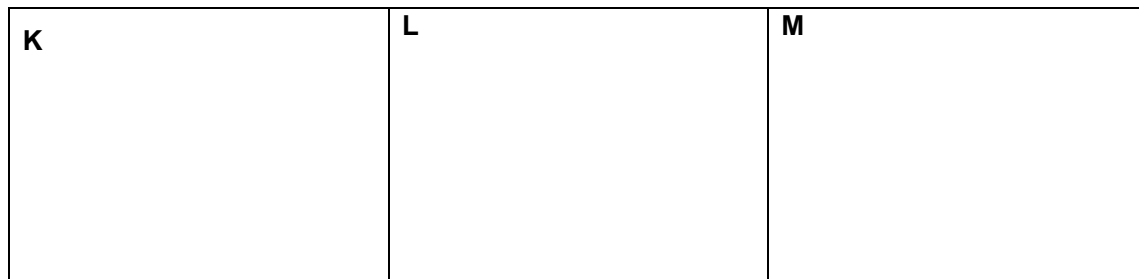
6.5 Tegn strukturen **J** af enzymet, der er hæmmet af antabus (**5**). Du skal her tegne enzymet på samme måde som før. *Hint: Der skal tegnes 3 svovlatomer i strukturen.*



Stenmorkel (*Gyromitra esculenta*) er en anden interessant svamp. Selvom den før i tiden blev betragtet som værende spiselig (*esculentus* betyder spiselig på latin), er der klare beviser på at den er giftig på grund af dens indhold af gyromitrin (**M**). Denne naturligt forekommende forbindelse kan syntetiseres ud fra *N*-methylhydrazin (**6**):



6.6 Tegn forbindelse **K–M**.





I menneskekroppen hydrolyserer gyromitrin (**M**) hvilket giver *N*-methylhydrazin (**6**), som er stærkt hepatotoksisk (leverskadende). Hydrolyse af gyromitrin (**M**) sker så snart, det kommer i kontakt med det sure miljø i mavesækken, hvor både dets amid- og imin-grupper bliver hydrolyseret

Lad os fokusere på hydrolysen af amid-delen i gyromitrinmolekylet. Det vibrationelle bølgetal for stræk af den relevante C-N binding er  $1293,0 \text{ cm}^{-1}$  og den potentielle energiflade ændrer stort set ikke udseende ved isotopsubstitution.

- 6.7 Beregn den størst tænkelige (hypotetiske) kinetiske isotopeffekt ved kropstemperatur ( $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ), for den givne hydrolysereaktion. Antag at både det relevante nitrogen- og carbonatom er substitueret:  $^{14}\text{N}$  med  $^{15}\text{N}$  og  $^{12}\text{C}$  med  $^{13}\text{C}$ . Antag at kun nulpunktsenergien har indflydelse på hastighedskonstanterne. Antag at molarmassen af alle isotoper er heltallig. Alle mellemregninger og resultatet skal angives med fem betydende cifre.

- 6.8 Efter denne isotopudbytning er hastigheden af hydrolysereaktionen ikke ændret synderligt. Hvad er det mest sandsynlige hastighedsbestemmende trin?

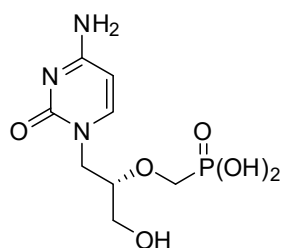
- Nukleofilt angreb af vand på et protoneret (bundet  $\text{H}^+$ ) amid
- Brydning af C–N bindingen
- Protonering (bundet  $\text{H}^+$ ) af gyromitrinmolekylet



Teoretisk opgave 7 7 % af det totale	Spørgsmål	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	Total
	Points	10	6	15	9	11	6	57
	Score							

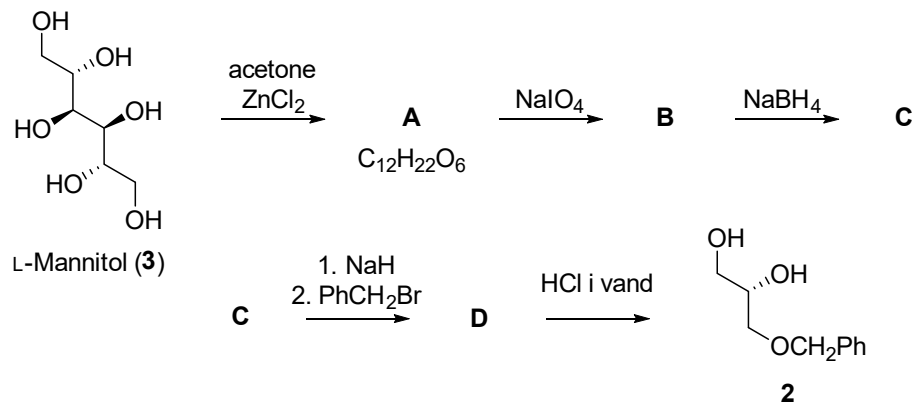
## Problem 7. Cidofovir

Cidofovir (**1**), oprindeligt designet og fremstillet af professor Holy i det tidligere Tjekkoslaviet, er en nukleotidanalogue med antiviral aktivitet. Det er brugt til at bekæmpe virusinfektioner, ofte hos patienter med AIDS.



Cidofovir (**1**)

Det vigtigste intermedieat i syntesen af cidofovir er den optisk rene (ikke racemiske) diol **2**, som kan fremstilles fra L-mannitol (**3**).



7.1 Tegn forbindelserne **A–D**, hvor stereokemi er angivet. Et molekyle af **A** producerer to molekyler af **B**.

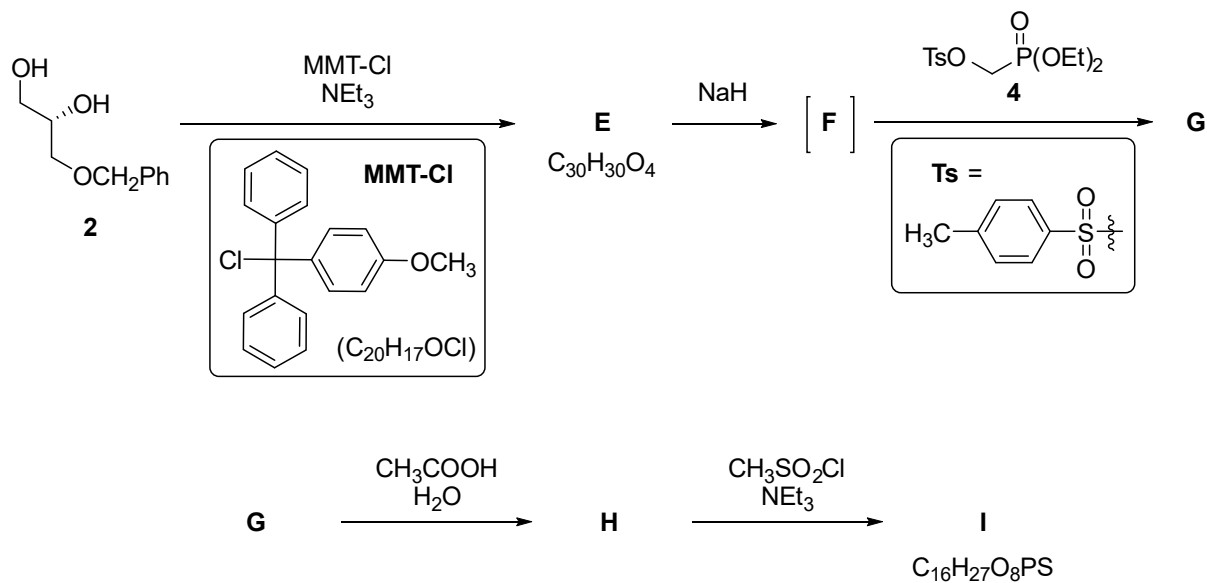
<b>A</b>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	<b>B</b>
<b>C</b>		<b>D</b>



7.2 Tegn strukturerne af alle de andre stereoisomerer af forbindelse **3**, som udsat for samme syntese-procedure, udelukkende giver samme slutprodukt, **2**.



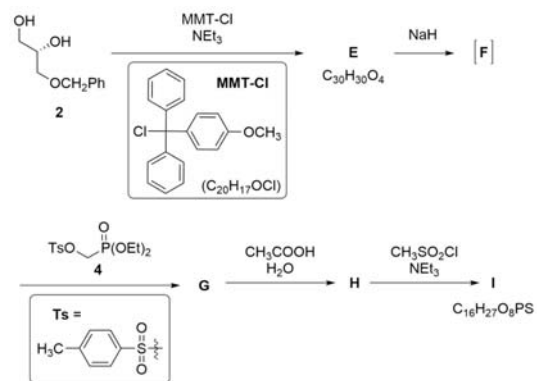
Der arbejdes videre på diol **2**, hvorved forbindelse **I** kan laves. Syntesen af fosphonaten **4**, der bruges til at omdanne forbindelse **F** til **G**, vil vi komme tilbage til senere i opgaven.





7.3 Tegn strukturformler for forbindelser **E–I** med angivelse af stereokemi. Brug forkortelsen MMT for (4-methoxyphenyl)diphenylmethyl-gruppen.

Samme skema som på siden før. Her indsat for overskuelighedens skyld



**E** C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>

**F**

**G**

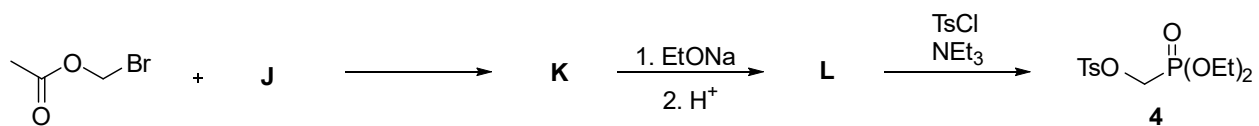
**H**

**I**

C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>PS



Phosfonat **4** kan fremstilles på følgende måde:

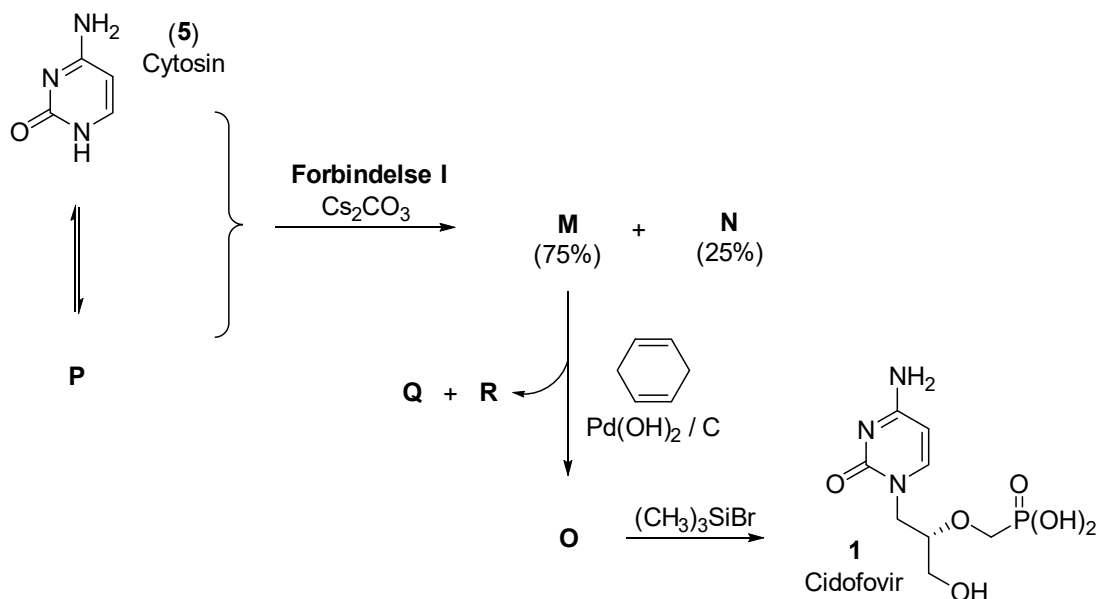


7.4 Tegn forbindelserne **J–L**.

<b>J</b>	<b>K</b>
<b>L</b>	



Reaktionen mellem **I** (fra spørgsmål 7.3) med cytosin (**5**) fører til en 3:1 blanding af de to tautomerer **M** og **N**. Dannelsen af disse to produkter kan rationaliseres ved at indse at cytosin (**5**) også eksisterer som en aromatisk tautomer **P**. Reaktionen mellem **M**, cyclohexa-1,4-dien og palladiumhydroxid på carbon giver forbindelse **O**. Den fosfonat-estergruppen, der er til stede i forbindelse **O**, reagerer med bromotrimethylsilan og resultatet er Cidofovir (**1**).



7.5 Tegn de to tautomerer **M**, **N**, forbindelse **O** (med angivelse af stereokemi) samt den aromatiske tautomer **P** af cytosin (**5**). Ved reaktionen fra **M** til **O** fjernes beskyttelsesgruppen.

<b>M</b> (75 %)	<b>N</b> (25 %)





<b>O</b>	<b>P</b>
----------	----------

7.6 Tegn de to simple organiske sideprodukter **Q** og **R**, der bliver dannet under omdannelsen af **M** til **O**.

<b>Q</b> fra cyclohexadien	<b>R</b> fra beskyttelsesgruppen
----------------------------	----------------------------------

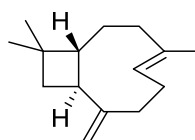


Teoretisk Opgave 8	Spørgsmål	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Total
	9 % af det totale	Point	14	14	2	16	6	8	9	6
	Score									

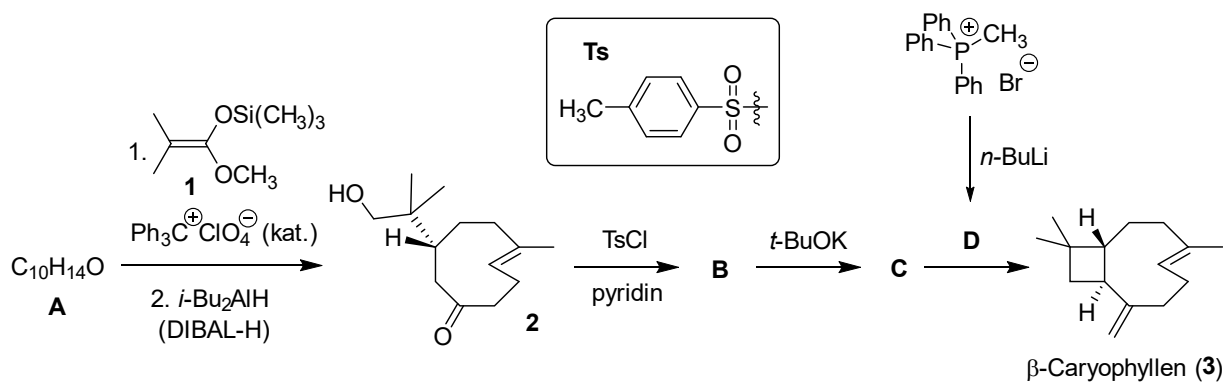
## Problem 8. Caryophyllen

$\beta$ -Caryophyllen (**3**) er en naturligt forekommende sesquiterpen og findes i kryddernellike-træer og i nogle traditionelle tjekkiske og slovakiske planter så som humle og småbladet lind.

Syntesen af  $\beta$ -caryophyllen starter fra en enkelt enantiomer af dienon **A**. Reaktionen af **A** med silylketenacetal **1**, umiddelbart efterfulgt af en reduktion og efterbehandling med vand, giver ketonen **2**. Dette intermediat reagerer derefter med tosylchlorid, hvilket giver **B**. Ringslutning af denne forbindelse i basisk miljø giver **C**. Til sidst reagerer **C** med ylidet **D** og giver  $\beta$ -caryophyllen.



$\beta$ -Caryophyllen (**3**)

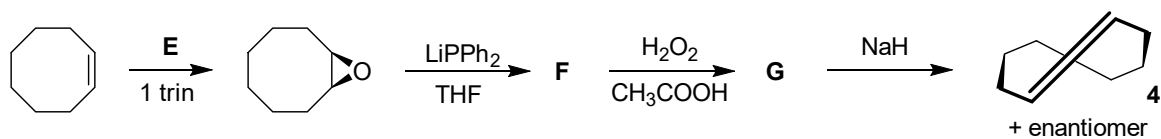




8.1 Tegn forbindelserne **A–D** med angivelse af stereokemi. *Hint: I omdannelsen **A** → **2**, fungerer silylketenacetalen som en nukleofil.*

<b>A</b> C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

En af dobbeltbindingerne i **2** og også i **3** har *trans*-konfiguration, hvilket er stabilt fordi ringen er stor. *trans*-cycloocten (**4**) er den mindste ring, der kan danne en *trans*-konfigureret dobbeltbinding. Den kan fremstilles som følger:



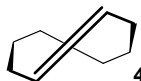


8.2 Tegn reagens **E** og intermediaterne **F** og **G** med angivelse af stereokemi. For **F** og **G**, sæt kryds ved det korrekte udsagn angående stereokemien af produktet.

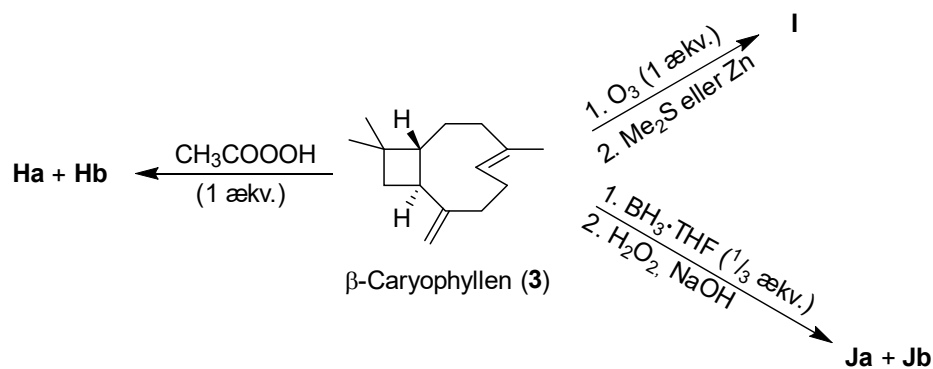
<b>E</b>	<b>F</b>  <input type="checkbox"/> achiral <input type="checkbox"/> enkelt enantiomer <input type="checkbox"/> racemisk blanding <input type="checkbox"/> blanding af diastereoisomere
<b>G</b>  <input type="checkbox"/> achiral <input type="checkbox"/> enkelt enantiomer <input type="checkbox"/> racemisk blanding <input type="checkbox"/> blanding af diastereoisomere	



8.3 Tegn strukturen af cycloalken **4**'s enantiomer.



De to dobbeltbindinger i  $\beta$ -caryophyllen viser forskellig reaktivitet: dobbeltbindingen i ringen (endocyklisk) er mere reaktiv end den anden dobbeltbinding (exocyklisk) på grund af forvridningen af ringen (strain).



8.4 Tegn forbindelserne **Ha + Hb**, **I** og **Ja + Jb** med angivelse af stereokemi. *Hint: **Ha + Hb** og **Ja + Jb** er diastereomere par.*



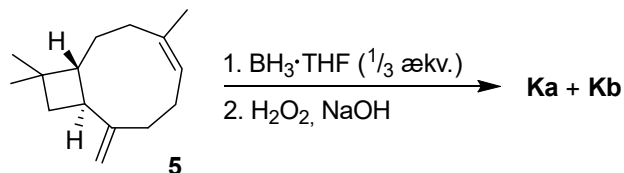
**Ha + Hb**

**I**

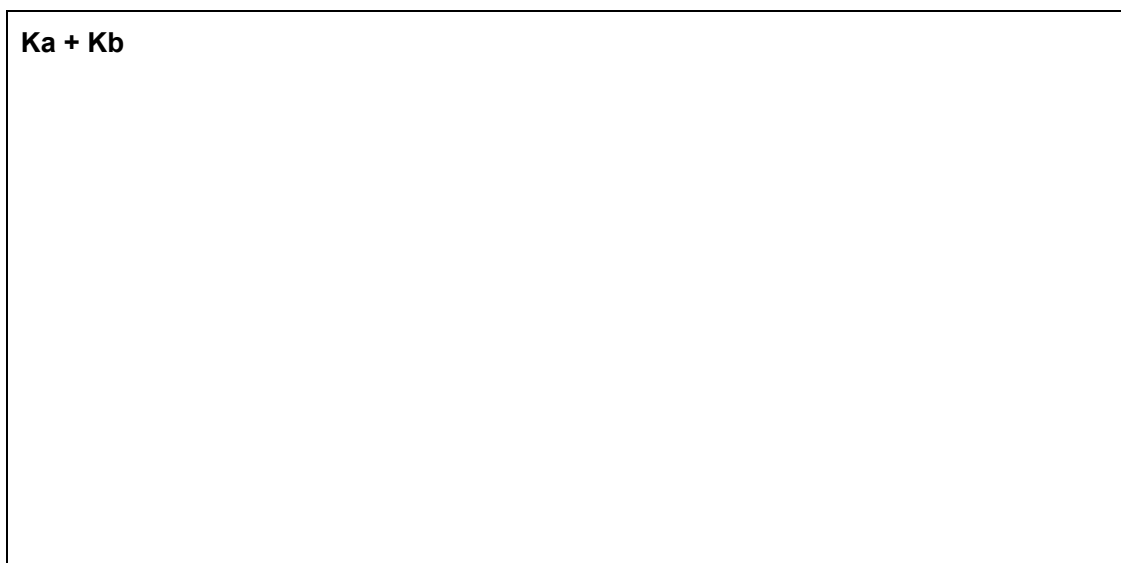
**Ja + Jb**



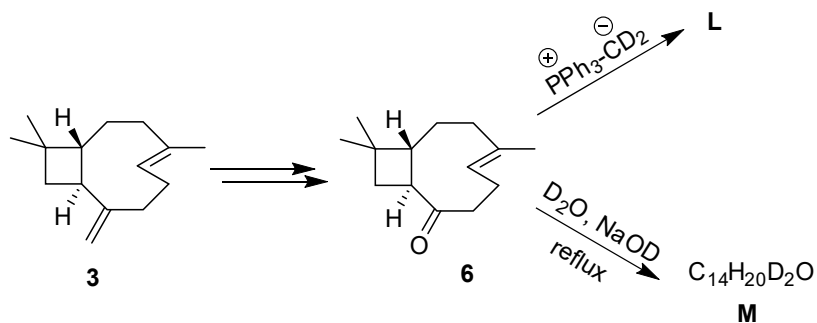
Underligt nok, så ombyttes reaktiviteten af dobbeltbindingerne, hvis man bruger isocaryophyllen (**5**) i stedet for  $\beta$ -caryophyllen (**3**).



8.5 Tegn forbindelserne **Ka** og **Kb**. *Hint: Ka + Kb er diastereomere par.*



Isotopsubstituerede forbindelser er et meget værdifuldt redskab til at undersøge reaktionsmekanismer, strukturbestemmelse samt til masse- eller NMR-spektroskopi. Lad os kigge på syntesen af nogle isotopsubstituerede analoger af  $\beta$ -caryophyllen.

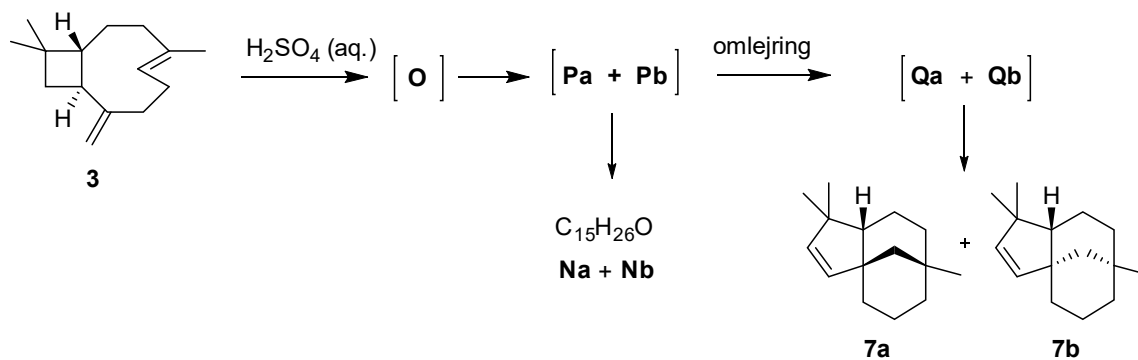




8.6 Tegn forbindelserne **L** og **M** med angivelse af stereokemi.

<b>L</b>	<b>M</b> <span style="float: right;"><math>C_{14}H_{20}D_2O</math></span>
----------	---------------------------------------------------------------------------

$\beta$ -Caryophyllen (**3**) gennemgår syrekatalyseret ringslutning, som giver en kompliceret blanding af produkter. Blandt disse er det diastereomere par **Na** + **Nb** og det diastereomere par **7a** + **7b** de hyppigst forekomne. Reaktionen starter med en protonering (hydronolysering) af den mest reaktive dobbeltbinding og derved dannelse af **O**. **O** laver en ringslutning uden at kløve en carbon-carbon-enkeltbinding og giver de diastereomere tricykliske kationer **Pa** og **Pb**, som derefter bliver hydreret og giver alkoholerne **Na** og **Nb**. Alternativt kan kationerne **Pa** og **Pb** lave en omlejring ved at kløve en carbon-carbon-enkeltbinding, som giver kationerne **Qa** og **Qb**, som ved deprotonering (fjernelse af  $H^+$ ) giver forbindelserne **7a** og **7b**.



8.7 Tegn de **tre** intermediater **O**, **Pa** og **Qa**, som fører til diastereomeren **7a**, angiv stereokemi.





<b>O</b>	<b>Pa</b>
<b>Qa</b>	

8.8 Tegn de to diastereomerer **Na** og **Nb**.

<b>Na + Nb</b>	$C_{15}H_{26}O$
----------------	-----------------