



Generelle instruktioner



Brug kun den udleverede kuglepen. Den anvendte lommeregner må ikke kunne programmeres.

Denne teoretiske prøve indeholder **71 sider** udover de indledende generelle instruktioner.

Denne prøve består af **9 opgaver**.

Du har i alt **5 timer** til at besvare opgaverne.

Du må først **begynde** når **START**-kommandoen gives.

Alle resultater skal skrives i de anførte **svarbokse** med den udleverede kuglepen. Brug bagsiden af opgavearkene, hvis du har brug for kladdepapir. Husk, at svar skrevet udenfor svarboksene ikke vil blive bedømt.

Skriv relevante beregninger i de anførte bokse, når det er nødvendigt. Fuld point gives kun for korrekt svar, hvor beregninger kan ses.

Eksamensvagten vil kundgøre når der er **30 minutter** tilbage af prøvetiden.

Du **skal stoppe** med det samme, når **STOP**-kommandoen lyder. Hvis du ikke gør det, vil du blive diskvalificeret.

Den officielle engelske version af prøven er tilgængelig ved forespørgsel.

Du må ikke forlade din plads uden tilladelse. Hvis du har brug for assistance (ødelagt lommeregner, skal på potten m.m.), ræk da armen i vejret og vent indtil en eksamensvagt ankommer.

HELD OG LYKKE!



Information om opgaver og pointtildeling

Opgave nummer	Titel	Total pointsum	% af total pointsum
1	To tyrkiske skønheder: Van-katten og Ankara-katten	24	8
2	En historie om reaktive intermediater	77	10
3	(±)-Coerulescin	51	8
4	Symmetri er forbandet vigtigt!	66	10
5	Konya, gulerod, betacaroten, vitamin A, immunsystem og syn	100	14
6	Termodynamik i forbindelse med en interstellar rejse	80	12
7	Phthalocyaniner	85	12
8	Borforbindelser og hydrogenlagring	58	14
9	Kvantificering af tungmetalioner	100	12
	TOTAL	641	100



Forfattere

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk Universitet*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Tekniske Universitet*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Tekniske Universitet*

DAĞ, Ömer, *Bilkent Universitet*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk Universitet*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk Universitet*

METİN, Önder, *Koç Universitet*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk Universitet*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent Universitet*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Tekniske Universitet*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Tekniske Universitet*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Tekniske Universitet*

Redaktør

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk Universitet*



Fysiske konstanter og ligninger

Avogadros tal	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmanns konstant	$k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Gaskonstanten	$R = 8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Lysets hastighed	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Plancks konstant	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Faradays konstant	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$
Elektronens masse	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standardtryk	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosfærisk tryk	$P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Nulpunkt for Celsiuskalaen	$273,15 \text{ K}$
1 picometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometer (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ladningen af en elektron	$1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Idealgasligningen	$PV = nRT$



Fysiske konstanter og ligninger

Entalpi	$H = U + PV$
Gibbs fri energi	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Entropiændring	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, hvor q_{rev} er varmen for den reversible proces
Entropiændring	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (for en isotermisk udvidelse af en idealgas)
Nernsts ligning	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Energien af en foton	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrerede hastighedsudtryk	
Nulte orden	$[A] = [A]_0 - kt$
Første orden	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Anden orden	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius' ligning	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Den rette linjes ligning for kalibreringskurver	$y = mx + n$
Lambert-Beers lov	$A = \varepsilon lc$

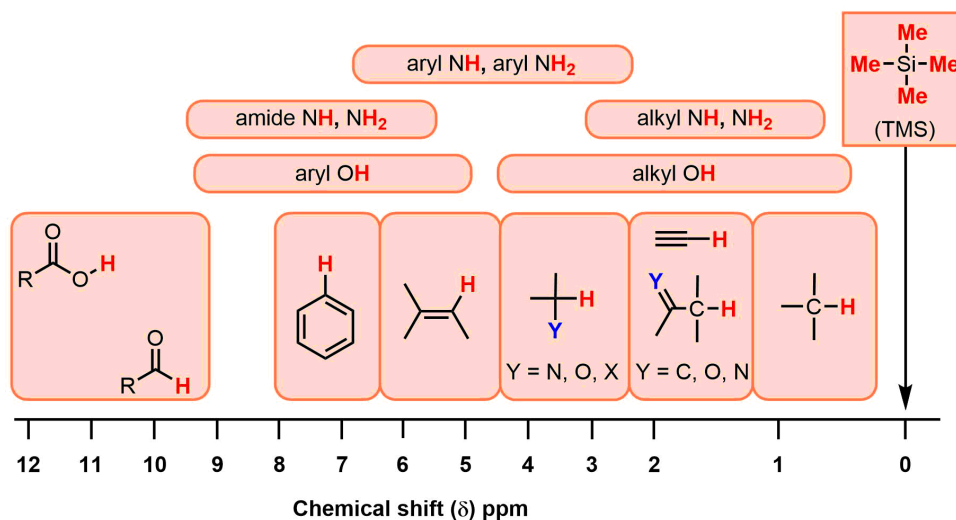


Det periodiske system

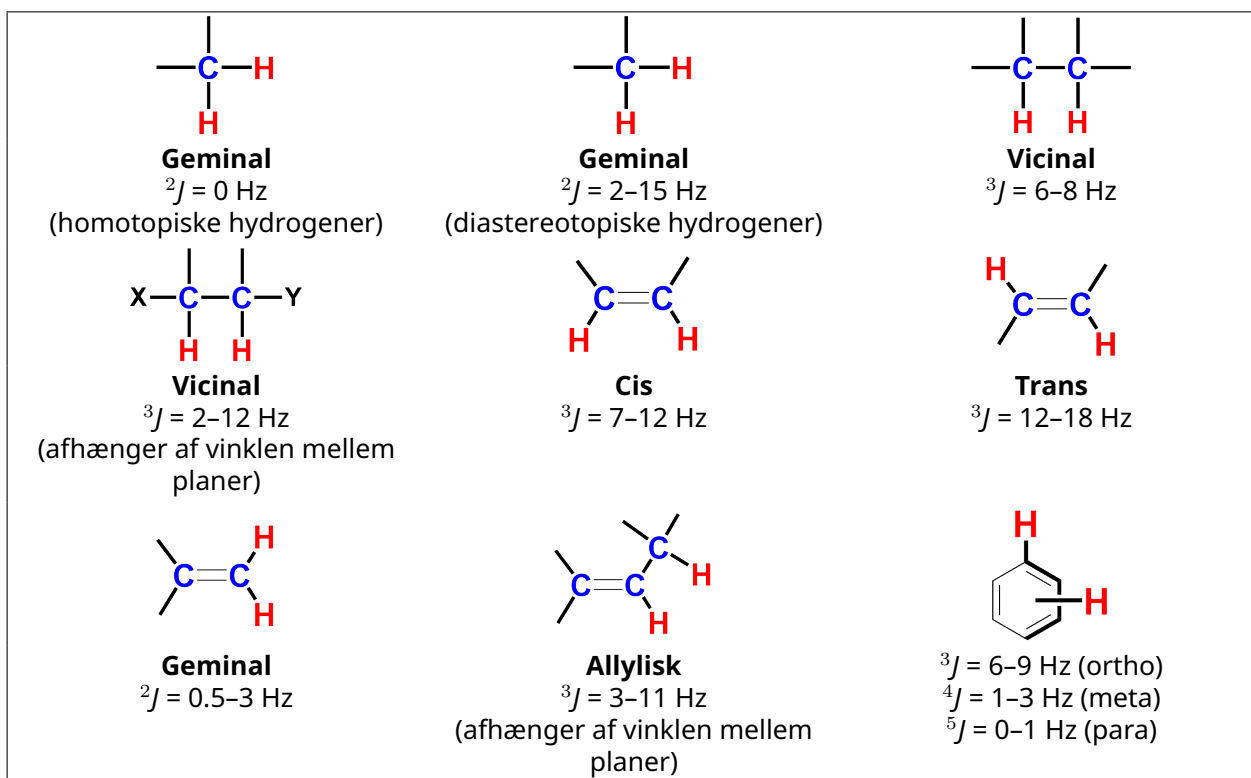
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

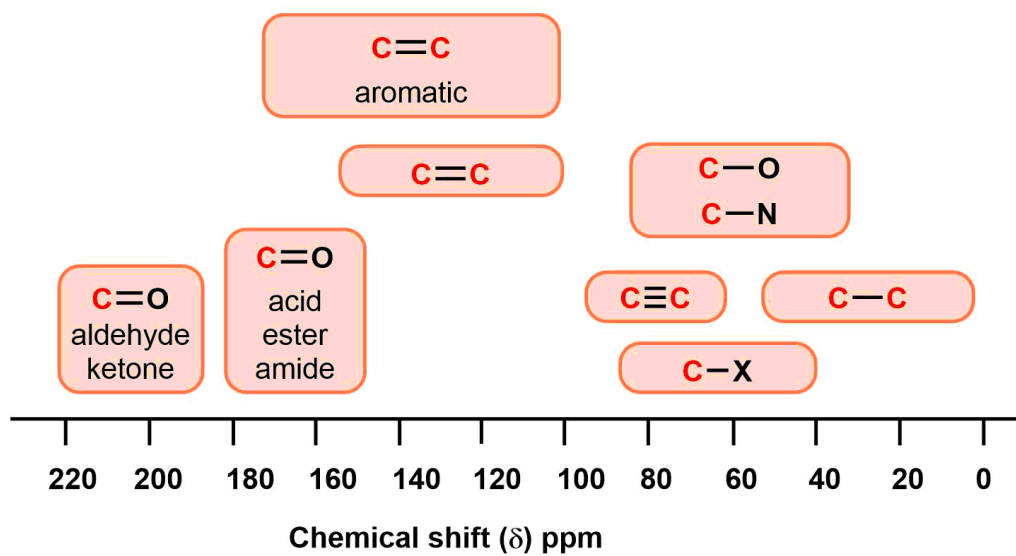
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



¹H-NMR kemiske skift

Typiske koblingskonstanter



¹³C-NMR kemiske skift



Frekvenstabel over IR-absorptioner

Funktionel gruppe	Type af vibration	Frekvenser (cm^{-1})	Intensitet
Alkohol			
O-H	Stræk (H-bundet)	3600–3200	Stærk, bred
	Stræk (fri)	3700–3500	Stærk, skarp
C-O	Stræk	1150–1050	Stærk
Alkan			
C-H	Stræk	3000–2850	Stærk
	Bøj	1480–1350	Varierende
Alken			
=C-H	Stræk	3100–3010	Medium
	Bøj	1000–675	Stærk
C=C	Stræk	1680–1620	Varierende
Alkylhalid			
C-F	Stræk	1400–1000	Stærk
C-Cl	Stræk	800–600	Stærk
C-Br	Stræk	600–500	Stærk
C-I	Stræk	500	Stærk
Alkyn			
C-H	Stræk	3300	Stærk, skarp
$\text{C}\equiv\text{C}$	Stræk	2260–2100	Varierende, ikke tilstede i symmetriske alkyner



Frekvenstabel over IR-absorptioner

Amin			
N-H	Stræk	3500-3300	Medium (primære aminer har to bånd, sekundære aminer har et bånd der ofte er svagt)
C-N	Stræk	1360-1080	Medium-svag
N-H	Bøj	1600	Medium
Aromat			
C-H	Stræk	3100-3000	Medium
C=C	Stræk	1600-1400	Medium-svag, flere bånd
Carbonyl			
C=O	Stræk	1820-1670	Stærk
Syre			
C=O	Stræk	1725-1700	Stærk
O-H	Stræk	3300-2500	Stærk, meget bred
C-O	Stræk	1320-1210	Stærk
Aldehyd			
C=O	Stræk	1740-1720	Stærk
C-H	Stræk	2850-2820 og 2750-2720	Medium, to toppe
Amid			
C=O	Stræk	1690-1640	Stærk
N-H	Stræk	3500-3100	Usubstituerede har to bånd
	Bøj	1640-1550	

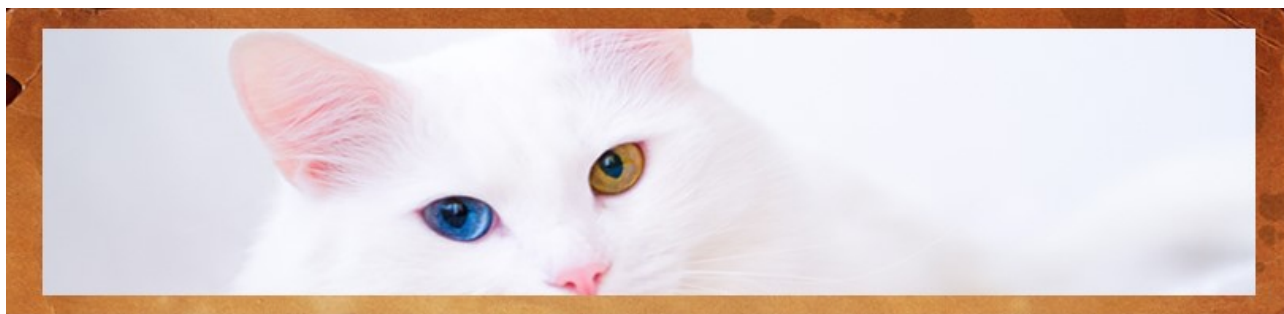


Frekvenstabel over IR-absorptioner

Anhydrid			
C=O	Stræk	1830-1800 og 1775-1740	To bånd
Ester			
C=O	Stræk	1750-1735	Stærk
C-O	Stræk	1300-1000	To eller flere bånd
Keton			
Acyklisk	Stræk	1725-1705	Stærk
Cyklisk	Stræk	3-leddet ring - 1850	Stærk
	Stræk	4-leddet ring - 1780	Stærk
	Stræk	5-leddet ring - 1745	Stærk
	Stræk	6-leddet ring - 1715	Stærk
	Stræk	7-leddet ring - 1705	Stærk
α, β -umættet	Stræk	1685-1665	Stærk
Konjugation flytter absorptionen til lavere bølgetal			
Aryl-keon	Stræk	1700-1680	Stærk
Ether			
C-O	Stræk	1300-1000 (1150-1070)	Stærk
Nitril			
C $\equiv$ N	Stræk	2260-2210	Medium
Nitro			
N-O	Stræk	1560-1515 og 1385-1345	Stærk, to bånd



To tyrkiske skønheder: Van-katten og Ankara-katten



En yderst smuk katterace er Van-katten, der kun lever i området ved Vansøen. En anden katterace er Ankara-katten. Disse to katteracer er det man kalder for angorakatte. De to racers mest karakteristiske træk er, at de har to forskellige øjenfarver.

Van cat



Ankara cat

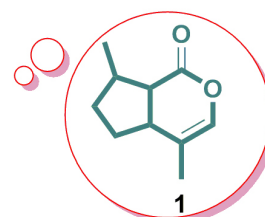
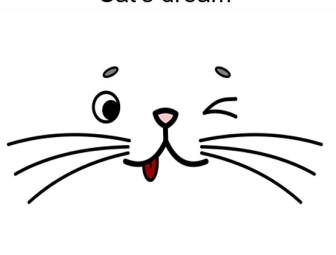
*Nepeta cataria* (catnip)

Præcis som mennesker, kan katte blive stressede og vrede - og ligesom mennesker føle glæde på grund af stoffet melatonin, stress hos katte kan reduceres ved hjælp af et naturligt forekommende stof. Nepetalacton er en organisk forbindelse, der kan isoleres fra planten katteurt (*Nepeta cataria*) og som virker tiltrækkende på katte. Nepetalacton er et bicyklisk monoterpenoid bestående af ti carbonatomer, der er afledt af isopren med to fusionerede ringe; henholdsvis en cyclopentan og en lacton.

Cat eating catnip in the garden



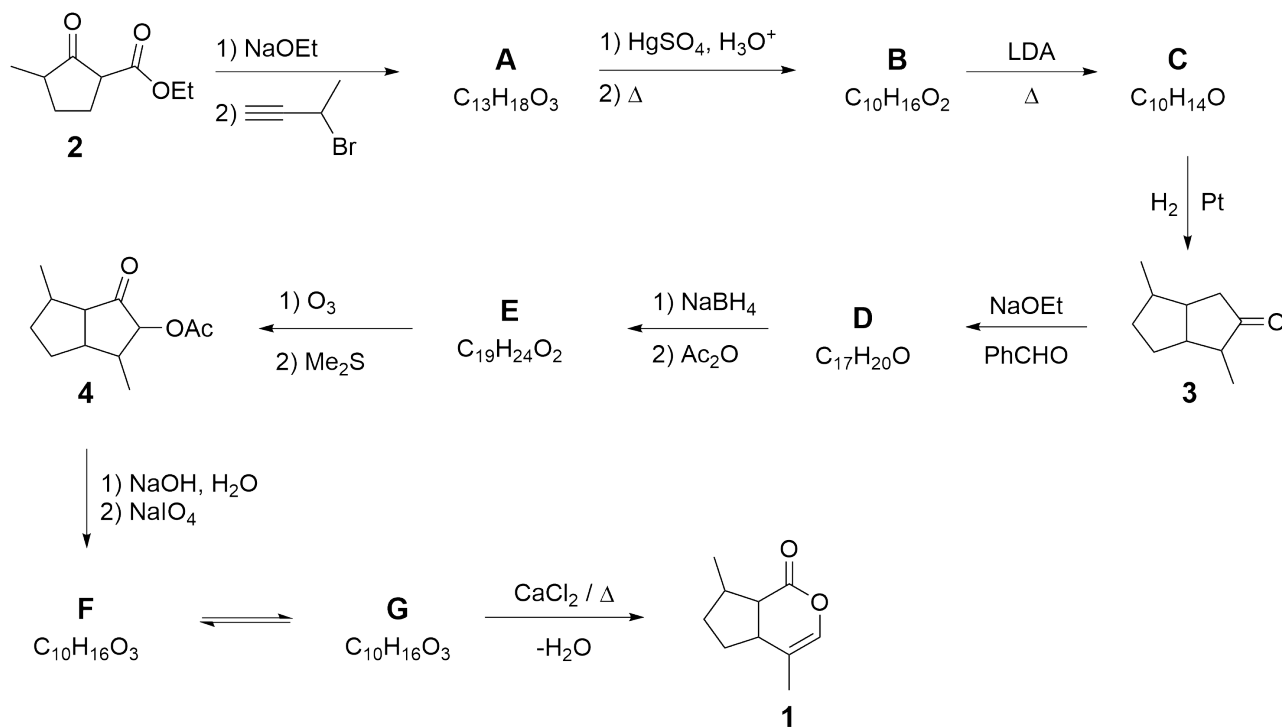
Cat's dream



Nepetalactone



Totalsyntese af nepetalacton:



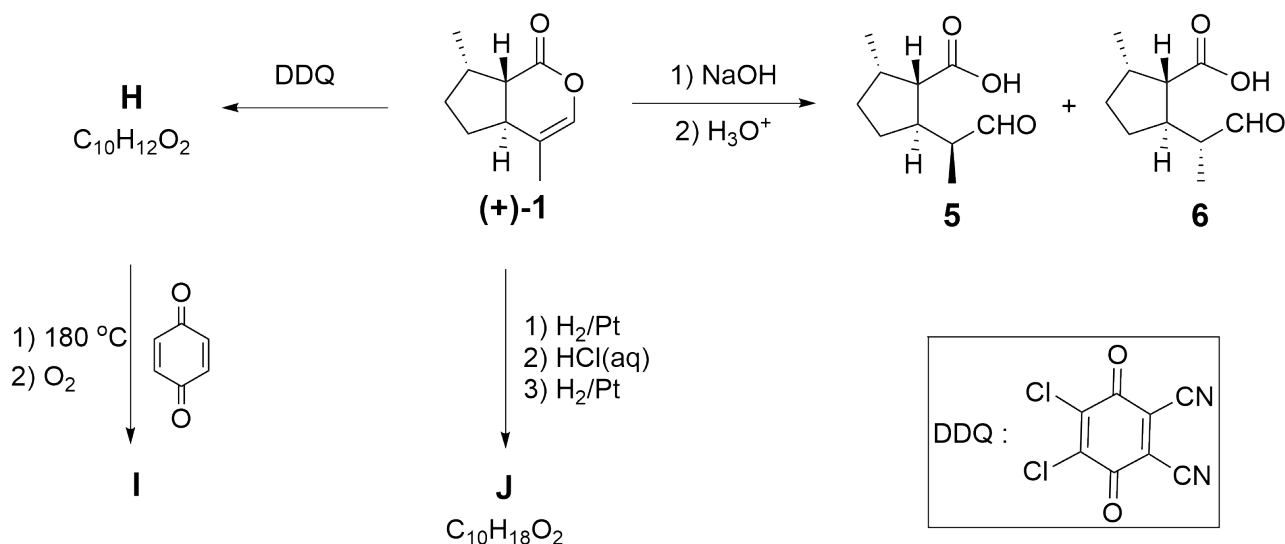
1.1 Skemaet herover beskriver totalsyntesen af nepetalacton. **Tegn** strukturerne **A-G** uden angivelse af stereokemi. 14.0pt

Hints:

- Stof **A** har et stærk og smalt bånd ved 3300 cm^{-1} i dets IR-spektrum.
- **A**, **B** og **F** er monocykliske hvorimod **C**, **D**, **E** og **G** er bicykliske forbindelser.
- **F** har en dublet ved 9,8 ppm i dets 1H -NMR-spektrum.



Reaktioner af nepetalacton:



Skemaet herover viser nogle reaktioner for den ene af de to nepetalacton **1**-enantiomerer. Tre af reaktionsprodukterne (**5**, **6** og **J**) bruges som insektmidler i industrien.

- 1.2** Hvilke af følgende muligheder er sandt om forholdet mellem **5** og **6**? Kryds af 4.0pt
af ved de(t) korrekte svar på dit svarark.

Reaktion mellem **1** og DDQ giver den højt konjugerede forbindelse **H**. Endvidere giver opvarmning af forbindelse **H** under tilstedeværelse af *p*-quinon forbindelse **I**, der har en molarmasse på 226,28 g/mol.

- 1.3** Tegn strukturerne af **H**, **I** og **J**. Inkluder stereokemi. 6.0pt

Hints:

- Under dannelse af **I** sker der en række pericykliske reaktioner og en oxidation (på grund af tilstedeværelsen af O_2). Endvidere dannes der en velkendt gas ved reaktionen.
- J** har et stærkt og meget bredt bånd mellem 3300 and 2500 cm^{-1} i IR-spektret.



To skønheder: Van-katten og Ankara-katten

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Danish (Denmark)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Enantiomerer
- ☐ Diastereomerer
- ☐ Identiske
- ☐ Stereoisomerer

1.3 (6.0 pt)

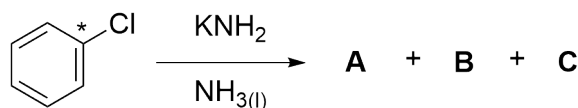
H	I
J	



En historie om reaktive intermediater

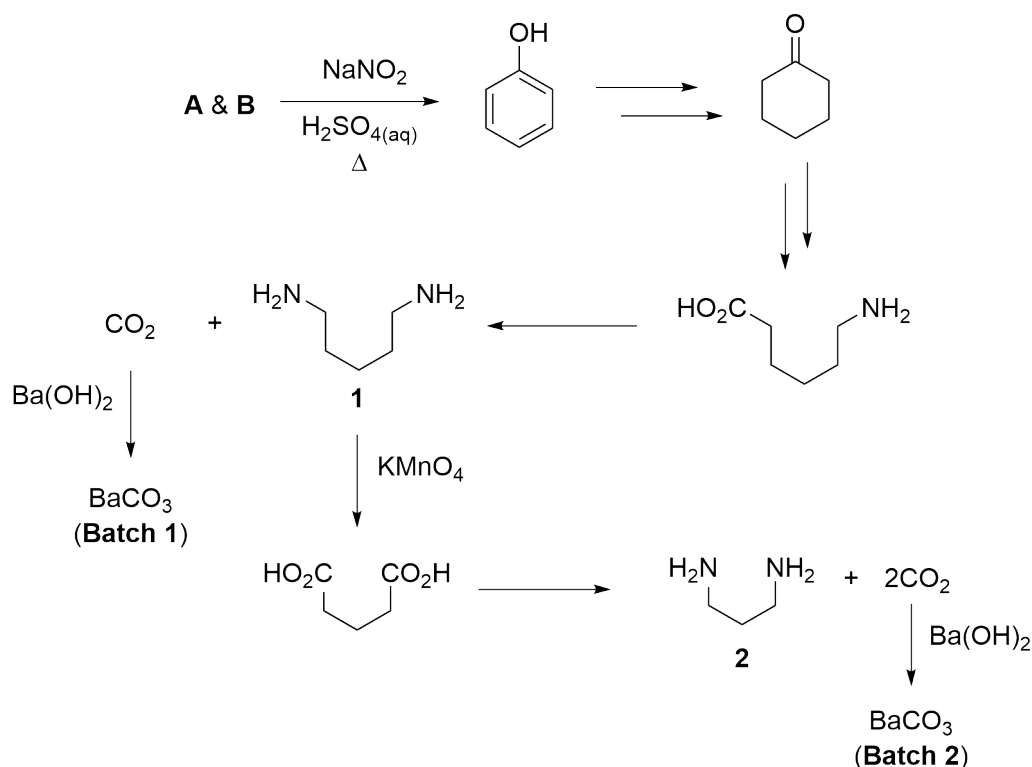
Aryner udgør en speciel klasse af reaktive intermediater. De første eksperimentelle beviser for strukturen af en aryn er fra 1953, hvor John D. Roberts og hans medarbejdere udførte en række isotopmærknings-eksperimenter.

I et af disse eksperimenter tog man chlorobenzen, hvor carbon nummer 1 var mærket med radioaktivt ^{14}C og lod det reagere med KNH_2 i flydende NH_3 . Herved fik man næsten ækvivalente mængder af de isotopiske isomerer **A** og **B** samt det uorganiske salt **C**. Denne reaktion forløber via dannelse af aryn-intermediatet **D**.



2.1 Tegn strukturerne af **A**, **B** og **D** samt angiv formelen for **C**. Marker positionen/positionerne af ^{14}C -mærkede carbonatom(er) med en asterisk (*), når dette er relevant. 7.0pt

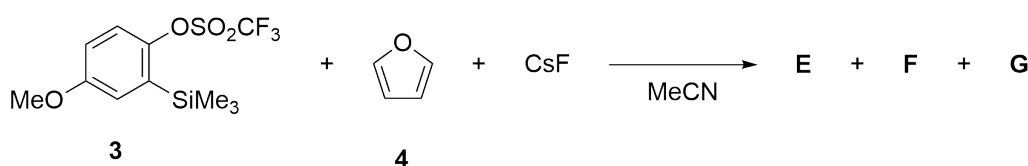
Analyse af ^{14}C -mærkede produkter blev foretaget via nedbrydningseksperimenter (de ^{14}C -mærkede carbonatomer er ikke vist på strukturerne). Radioaktivitet af intermediater og slutprodukt blev undersøgt.





2.2 Kryds af i svarboksene på dit svarark, for de intermediater og produkter du forventer vil udvise radioaktivitet. 9.0pt

Med det formål at fremme aryndannelse, udviklede Kobayashi og hans medarbejdere en F^- -induceret aryn-genererende fremgangsmåde. Ved at anvende denne metode, blev benzenderivatet **3** reageret med furan (**4**) under tilstedeværelse af CsF. Resultatet blev stofferne **E**, **F** og **G**.



- Elementaranalyse af **E** gav følgende resultat: 75,8 % carbon, 5,8 % hydrogen og 18,4 % oxygen.
- **E** har ikke noget hydrogenatom, der kan udveksle med D_2O i 1H -NMR-spektroskopi.
- **F** er en ionforbindelse.

2.3 Bestem strukturen af **E**, **F** og **G** (uden angivelse af stereokemi). 8.0pt

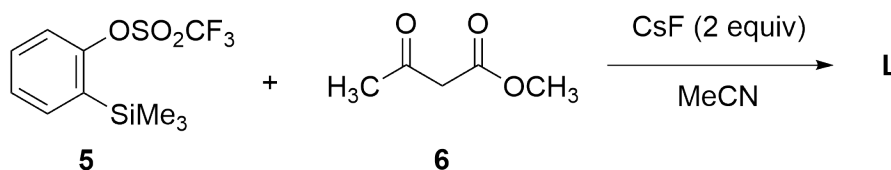
Under fravær af en nukleofil eller et fældningsreagens, kan aryner undergå [2+2]-type cyklodimerisation eller [2+2+2]-type cyklotrimerisation under passende betingelser. Arynderivatet, der opnås når **3** reagerer med 1 ækvivalent af CsF i MeCN, kan i princippet give fire forskellige dimerisations- og trimerisationsprodukter (**H–K**).

- **H** har to symmetriplaner.
- **I** forventes at have 21 signaler i dets ^{13}C -NMR-spektrum.
- **I** og **J** har begge en m/z -værdi på 318,1 i deres massespektrum.

2.4 Bestem strukturerne af **H–K**. 16pt

Når **5** reagerer med β -ketoesteren **6** under tilstedeværelse af 2 ækvivalenter CsF ved 80 °C, får man forbindelsen **L** som det primære produkt. 1H -NMR- og ^{13}C -NMR-data for **L**, optaget i $CDCl_3$, er som følger:

- 1H -NMR: δ 7,79 (dd, $J = 7,6, 1,5$ Hz, 1H), 7,47–7,33 (m, 2H), 7,25–7,20 (m, 1H), 3,91 (s, 2H), 3,66 (s, 3H), 2,56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -NMR: δ 201,3, 172,0, 137,1, 134,4, 132,8, 132,1, 130,1, 127,5, 51,9, 40,2, 28,8 ppm.



2.5 **Bestem** strukturen af **L**.

5.0pt

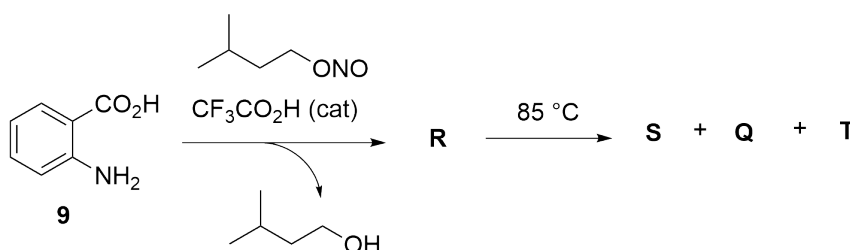
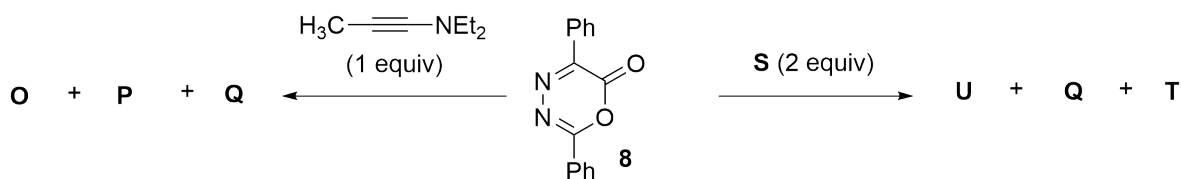
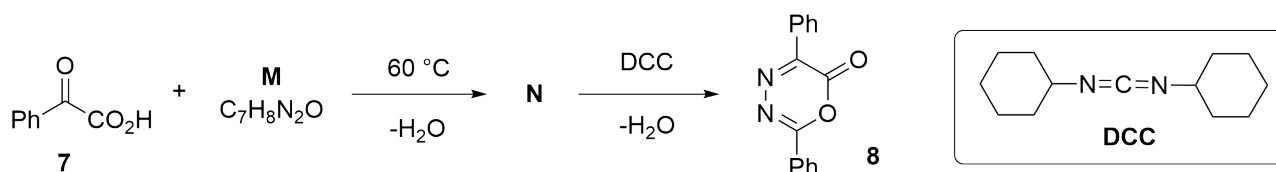
2.6 I reaktionen beskrevet i del 2.5, hvilke(n) af følgende udtalelser på svararket beskriver funktionen af CsF?

4.0pt

- pK_s -værdien for HF og β -ketoesteren **6** i dimethylsulfoxid (DMSO) er henholdsvis omkring 15 og omkring 14.

Diazapyronderivatet **8** er en nyttig reaktant i forbindelse med syntesen af en lang række forskellige cykliske carbonskeletter. Dets fremstilling ud fra phenylglyoxylsyre (**7**) og dets brug i to forskellige reaktioner er beskrevet herunder.

- **Q** og **T** er gasser under normale betingelser.
- **O** og **P** er konstitutionelle isomerer.
- **Q** har ikke noget signal i dets IR-spektrum.
- Opvarmning af 1 mol **R** ved 85 °C giver 1 mol af det reaktive intermedat **S**.
- Reaktion af **8** med to ækvivalenter af **S** giver **U**, **Q** og **T**.

**Note:**

equiv = equivalent (eng.) / ækvivalent (dansk)

cat = catalyst (eng.) / katalysator (dansk)

2.7 **Bestem** strukturen af **M–U**.

28.0pt

**En historie om reaktive intermediater****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Kun under hensyntagen til A: ☐ Forbindelse 1 ☐ BaCO₃ (Syntese 1/Batch 1) ☐ Forbindelse 2 ☐ BaCO₃ (Syntese 2/Batch 2)	Kun under hensyntagen til B: ☐ Forbindelse 1 ☐ BaCO₃ (Syntese 1/Batch 1) ☐ Forbindelse 2 ☐ BaCO₃ (Syntese 2/Batch 2)
---	---



2.3 (8.0 pt)

E

F

G

2.4 (16.0 pt)

H

I

J

K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- hydrolyserer trifluoromethansulfonatgruppen (O_3SCF_3) på **5**.
- ☐ F^- angriber $-\text{SiMe}_3$ -gruppen på **5**.
- ☐ F^- fungerer som en base for at dehydronolisere **6**.
- ☐ F^- fungerer som en nukleofil og angriber estergruppen på **6**.



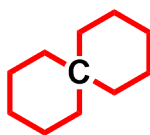
2.7 (28.0 pt)

M	N
O og P	Q
R	S
T	U



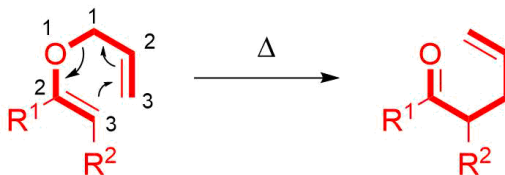
(±)-Coerulescin

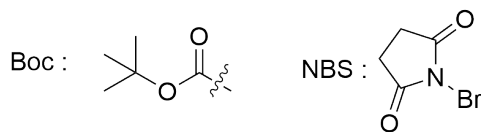
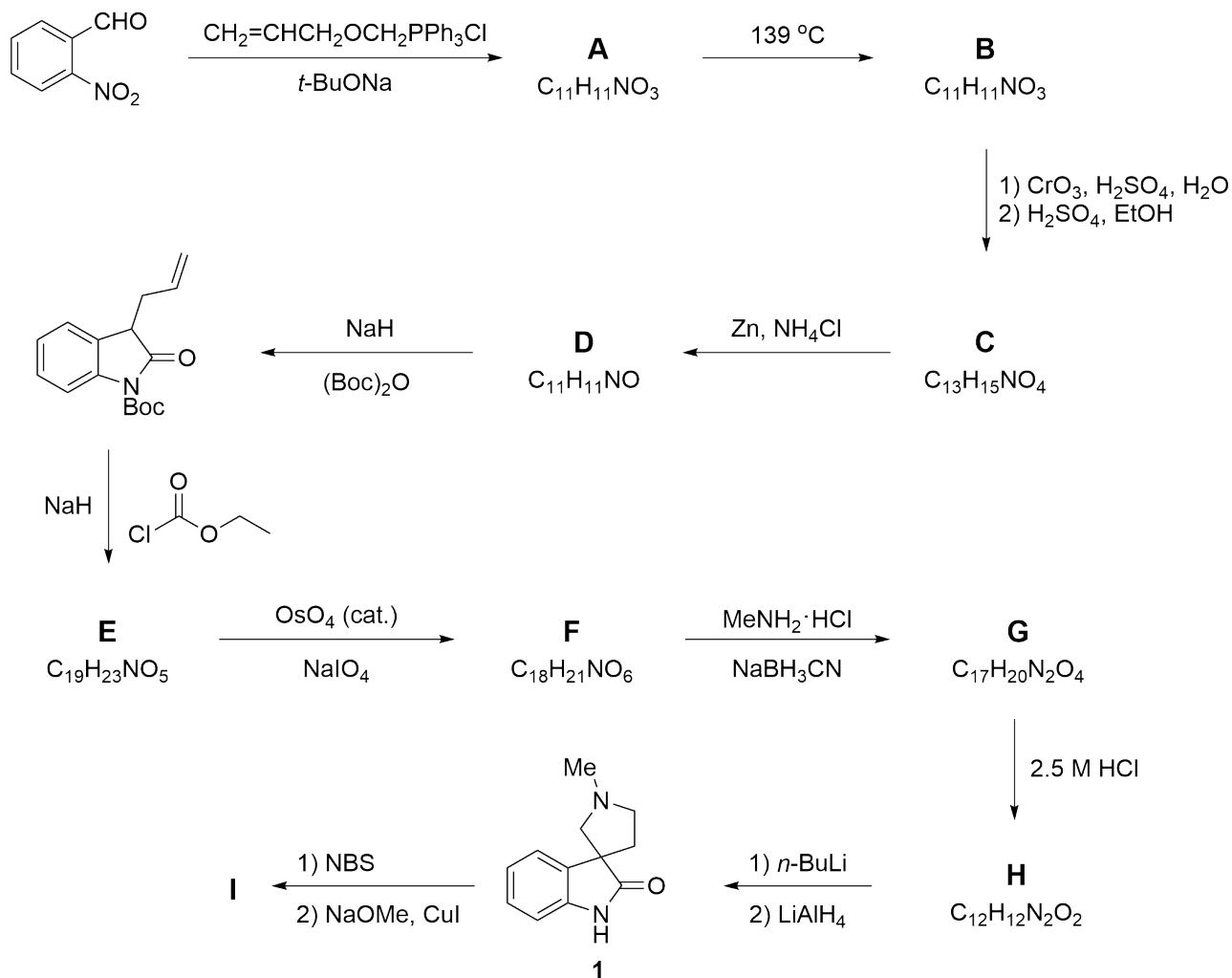
Et "spiromolekyle" er en organisk forbindelse, bestående af ringe, der er linket sammen via ét fælles atom ("spiroatomet") som vist i fed skrift herunder. Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindol]-ringsystemet udgør skelettet i adskillige cytostatiske alkaloider og ikke-naturligt forekomne forbindelser. Coerulescin (**1**) og horsfilin er de mest simple prototyper af denne undergruppe af organiske stoffer. De udviser forskellig biologisk aktivitet og kan syntetiseres som vist herunder.



Claisen-omlejring, der er en [3,3]-sigmatropisk omlejring, er et kraftfuldt værktøj, når der skal dannes carbon-carbon-bindinger, hvor en allyl-vinyl-ether omdannes termisk til en umættet carbonylforbindelse som vist i skemaet herunder. Når forbindelse **A** opvarmes, undergår det en Claisen-omlejring og giver carbonylforbindelsen **B**.

Til hele denne opgaven, kan dit svar angives uden stereokemiske detaljer.







- 3.1** Tegn strukturen af **A** og **B**. 8.0pt
- **A** er en uadskillelig blanding af *cis/trans*-isomerer.
 - **B** har en IR-absorption ved 1726 cm^{-1} .

- 3.2** Tegn strukturerne af **C**, **D**, **E** og **F**. 16.0pt
- **D–F** har en bicyklisk struktur.

- 3.3** Vælg den korrekte rækkefølge af trinene for omdannelsen af **F** til **G**. 4.0pt

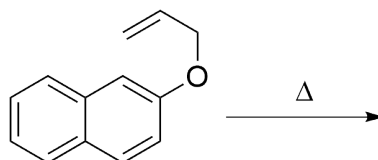
- 3.4** Tegn strukturerne af **G** og **H** (begge er "spiromolekyler"). 8.0pt

- 3.5** Tegn strukturen af det intermediat, der dannes ved tilsætning af *n*-BuLi i trin **H** → **coerulescin (1)**. 5.0pt

Coerulescin (1), giver - når det behandles med *N*-bromosuccinimid (NBS) - et bromderivat, der ved opvarmning med natriummethoxid under tilstedeværelse af kobber(I)iodid giver **horsfilin (I)** i 60 % udbytte.

- 3.6** Vælg den korrekte struktur for forbindelse **I**, der er i overensstemmelse med følgende $^1\text{H-NMR}$ -data: δ : 7,05 (d, $J = 1,4\text{ Hz}$, 1H), 6,78 (d, $J = 8,0\text{ Hz}$, 1H), 6,72 (dd, $J = 8,0, 1,4\text{ Hz}$, 1H) ppm. 5.0pt

- 3.7** Når allyletheren af 2-naphthol opvarmes, starter der en sigmatropisk omlejring. Opskriv strukturen af det primære slutprodukt. 5.0pt





(±)-Coerulescin

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Imindannelse, efterfulgt af reduktion og til sidst amidering
- ☐ Amidering, efterfulgt af imindannelse og til sidst reduktion
- ☐ Reduktion, efterfulgt af amidering og til sidst imindannelse

3.4 (8.0 pt)

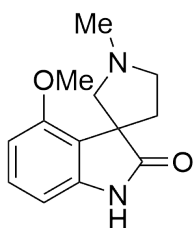
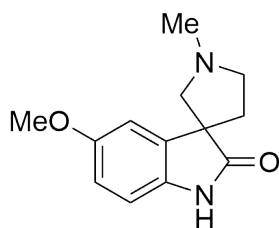
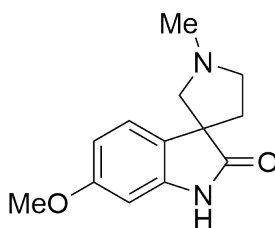
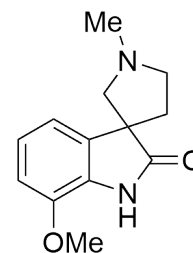
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

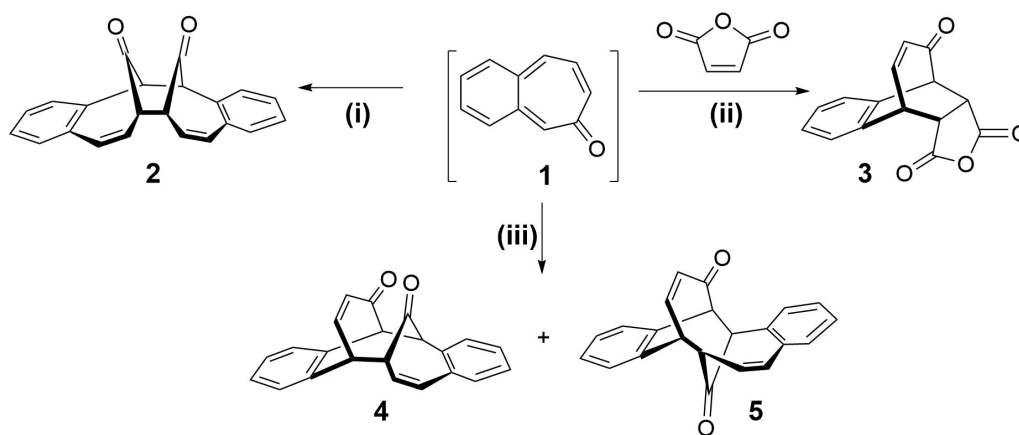
☐☐☐☐

3.7 (5.0 pt)



Symmetri er forbandet vigtigt!

Der er adskillige reaktioner i organisk kemi, som sker via cykliske intermediater og disse karakteriseres som pericykliske reaktioner. Woodward-Hoffmann-reglerne (udviklet af Robert B. Woodward og Roald Hoffmann) bruges til at forudsige stereokemi og aktiveringsenergier for pericykliske reaktioner.



Woodward-Hoffmann-reglerne				
	Elektrocycliske reaktioner		Cykloadditioner	
Antal elektroner	Termisk (Δ)	Fotokemisk ($h\nu$)	Termisk (Δ)	Fotokemisk ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Rotation (con)	Rotation (dis)	Ikke favoriseret	Favoriseret
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Rotation (dis)	Rotation (con)	Favoriseret	Ikke favoriseret

4.1 Udfyld tabellen for reaktionerne (i)–(iii) eller produkterne 2–5.

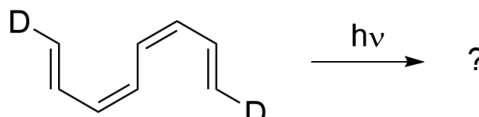
12.0pt

Der er tre mulige isomere af benzotropon. Selvom to af disse har været isoleret, har det endnu ikke været muligt at isolere 3,4-benzotropon (**1**). Dets manglende stabilitet skyldes den o-quinoidale struktur af **1** fordi der ikke er et sekstet-elektronsystem i benzenringen.

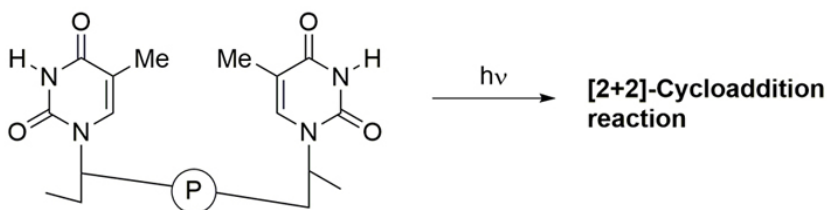
4.2 Tegn strukturen af de stabile benzotropon isomerer **A** (med 6 signaler i dets ^{13}C -NMR) og **B** (med 11 signaler i dets ^{13}C -NMR). 6.0pt



- 4.3** Når nedenstående tetraen reagerer fotokemisk, kan der, ifølge Woodward-Hoffmann-reglerne, dannes tre symmetri-tilladte produkt(er) med forskellige ringstørrelser. **Kryds** det korrekte svar af i hver række. 6.0pt

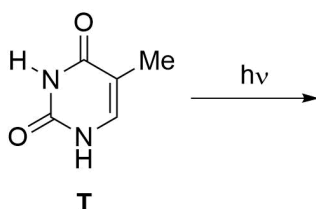


Prof. Dr. Aziz Sancar



Nobelprisen i kemi i 2015 blev delt mellem den tyrkiske forsker Aziz Sancar, den svenske forsker Tomas Lindahl og den amerikanske forsker Paul Modrich for deres "Mekanistiske studier af DNA-reparation". Pyrimidinbaser, der findes i DNA, kan undergå en fotokemisk **[2+2]-cykloaddition** (se figuren herover) med UV-lys, når UV-lys rammer en persons hud, hvilket ødelægger DNA og som i sidste ende kan føre til hudkræft. Forskningen udført af professor Aziz Sancar og hans gruppe fokuserede på mekanismen bag genopbygningen af DNA efter denne type skader.

Thymin er en af de nukleobaser, der kan undergå en sådan fotokemisk reaktion med UV-lys. I det følgende antages, at vi har en opløsning bestående af frit thymin, der har været bestrålet med UV-lys.

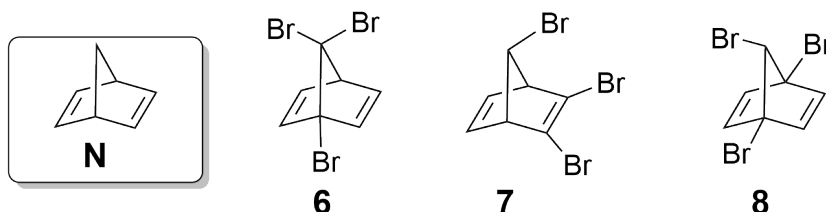


- 4.4** Under hensyntagen til stereokemi, **tegn da** strukturerne af **alle de mulige produkter** for denne reaktion med to frie thyminmolekyler. **Sæt ring omkring** de(n) forbindelse(r), der er chiral(e). Det er nok at tegne den ene enantiomer af et enantiomert par. Bemærk, at det udelukkende er C=C-bindinger, der er involveret i denne reaktion. 16.0pt

En bred vifte af halogenerede derivater af norbornadien er kendt i litteraturen. Tribromo-norbornadien



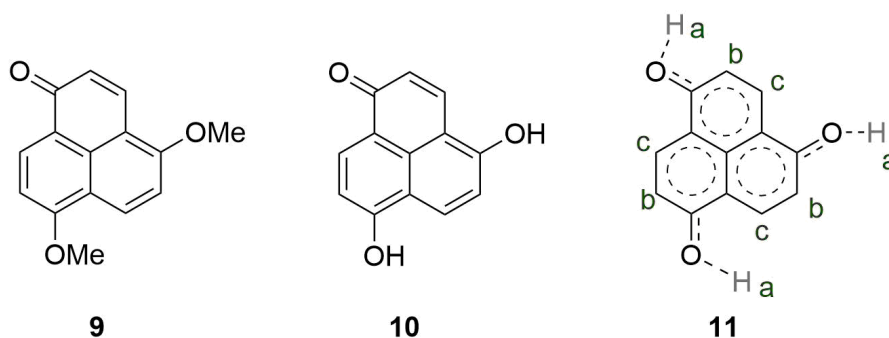
($C_7H_5Br_3$) har seks achirale (meso) isomerer. Tre af disse isomerer (**6**, **7** og **8**) er anført herunder.



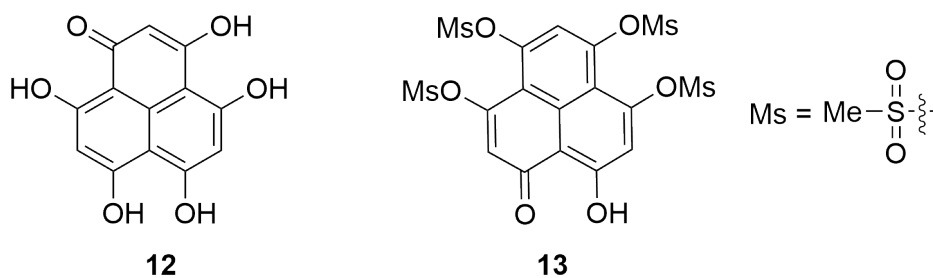
4.5 Hvor mange signaler forventer du i ^{13}C -NMR-spektret for isomererne **6**, **7** og **8**? 9.0pt
Udfyld svarboksene.

4.6 Udover figurerne for **6-8 tegn** da strukturerne af de resterende achirale (meso) tribromo-norbornadien ($C_7H_5Br_3$) isomerer (**C**, **D** og **E**). 9.0pt

NMR-spektret af etheren **9** er kompliceret. To MeO-grupper er forskellige såvel som alle hydrogenatomerne i ringene. Til gengæld har diphenolen **10** et meget simpelt NMR-spektrum og der er kun tre typer af hydrogenatomer (markeret som henholdsvis a, b og c). Et fornuftigt forslag til strukturen, der tager hensyn til alle resonansstrukturerne og symmetrien er vist i **11**.



4.7 Hvor mange signaler forventer du i henholdsvis ^{13}C - and 1H -NMR-spektrene af **12** og **13**? 8.0pt

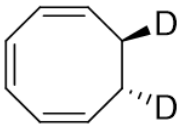
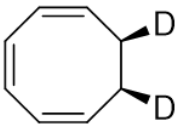
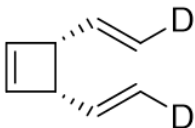
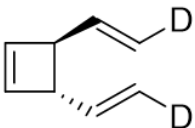
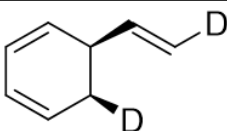
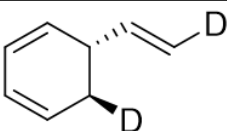


**Symmetri er forbandet vigtigt!****4.1** (12.0 pt)

Reaktion	Produkt	[? + ?]-cykloaddition	Δ eller $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)**A****B**

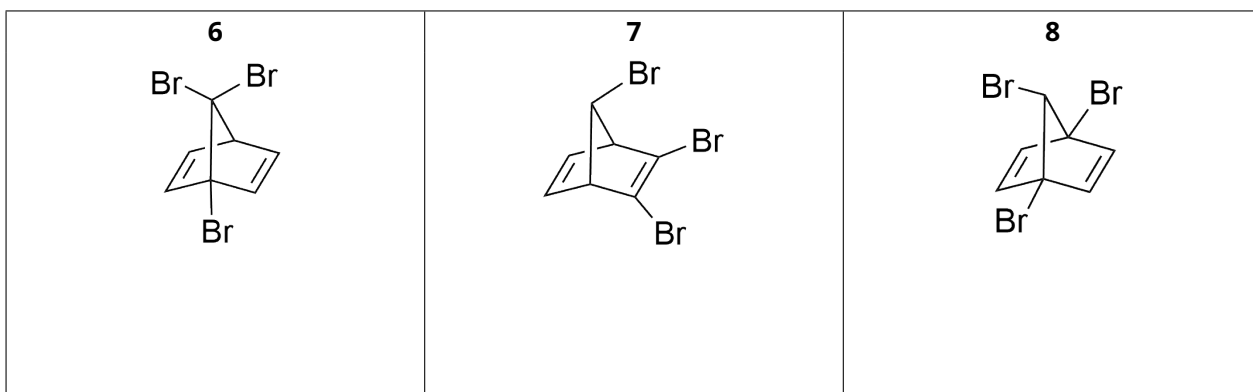
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

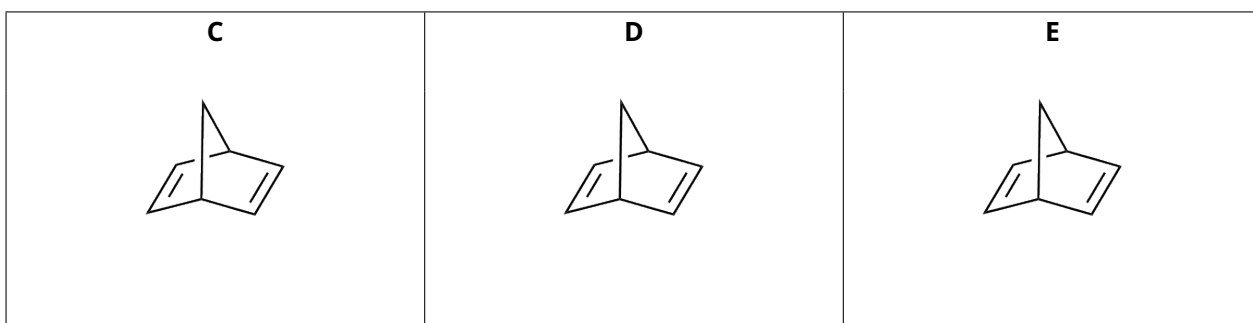
4.4 (16.0 pt)



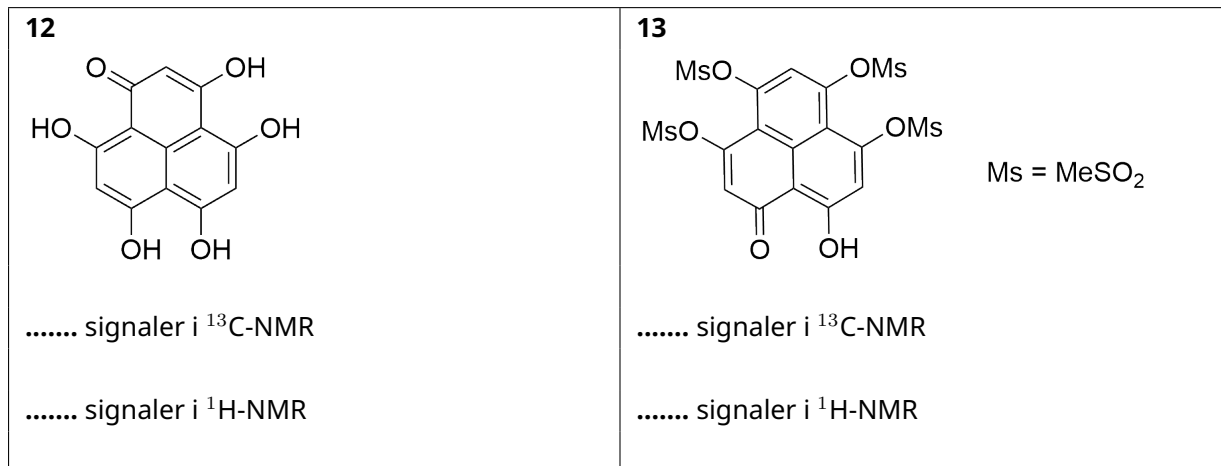
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)



4.7 (8.0 pt)

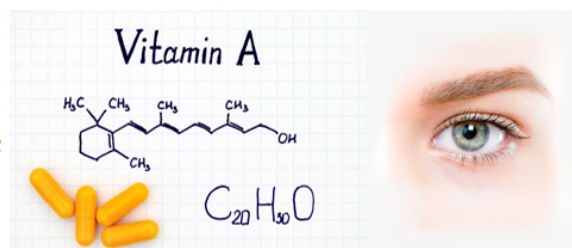




Q5-1

Danish (Denmark)

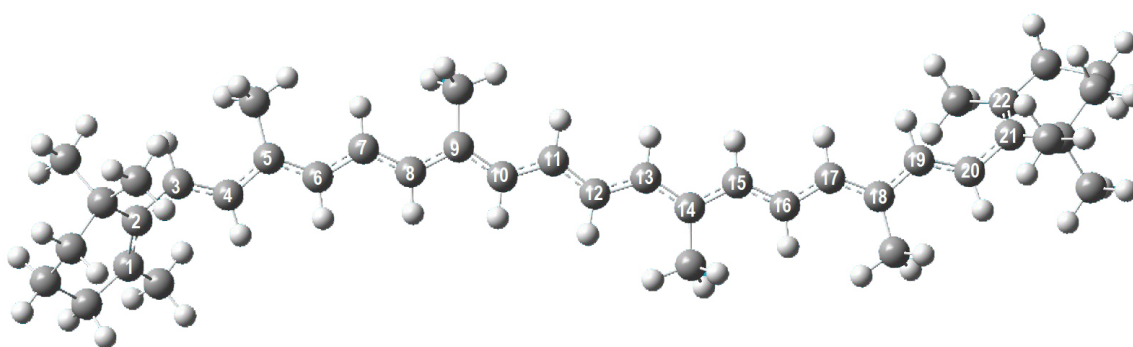
Konya, gulerod, betacaroten, vitamin A, immunsystem og syn



Mevlana (Rumi) var en stor mystiker og sufipoet, der døde i byen Konya i det 13. århundrede. Den indirekte forbindelse mellem Konya og kemi er, at byen står bag 65 % af landets gulerodsproduktion, hvorfra et af de essentielle vitaminer (vitamin A), kan udvindes.

Gulerødder er en vigtig kilde til β -caroten (betacaroten), der giver grøntsagen dens karakteristiske orange farve. Dette molekyle er et rød-orange pigment der findes naturligt i planter og frugter og som endvidere er et provitamin A-carotenoid, der er essentielt for normal vækst og udvikling, immunsystemet og evnen til at se.

β -caroten har en udvidet polyenkæde bestående af 22 carbonatomer. Det er et konjugeret π -system, med alternerende enkelt- og dobbeltbindinger. Den maksimale absorption (λ_{max}) sker ved 455 nm. Vi antager at alle bindinger mellem C_1 og C_{22} er konjugerede. Der er derfor 22 π -elektroner i molekylet (Figur 1).



Figur 1. Kugle-stav-model af β -carotens struktur. De grå og hvide kugler repræsenterer henholdsvis carbon- og hydrogenatomer. De nummererede carbonatomer tilhører det lineære konjugerede π -system af molekylet.

Elektroner i $C-2p_z$ -orbitaler, der er vinkelret på det molekulære plan, kan med god tilnærmelse antages, at bevæge sig langs hele molekylet uden at interagere med hinanden. De er at betragte som værende uafhængige partikler der bevæger sig langs med x-aksen i én dimension. Dette muliggør, at behandle disse π -elektroner ved hjælp af den mest simple model kaldet **partikel i en éndimensionel kasse**.

Bølgefunktionen og energierne for de kvantiserede niveauer for en elektron, der bevæger sig i en éndimensionel kasse med uendeligt høje vægge er som følger:



Q5-2

Danish (Denmark)

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Ligning 1})$$

hvor n er kvantetallet, $n=1,2,3,4,\dots \infty$ og L er længden af kassen.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Ligning 2})$$

I to dimensioner, indenfor rammerne af approksimationen for uafhængige partikler, er bølgefunktionen udtrykt som et produkt af éndimensionale bølgefunktioner. Ligeledes er energien udtrykt som summen af éndimensionelle energier. Energiniveauerne af den todimensionelle kasse er som følger:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Ligning 3})$$

hvor n_x, n_y er kvantetallet (positive heltallige værdier). L_x, L_y er dimensionerne af kassen i 2D-modellen (positive værdier).

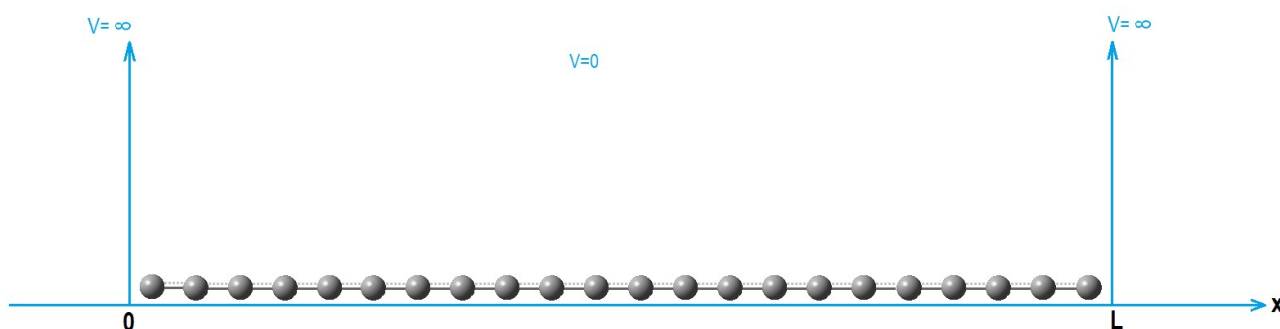
5.1 Hvilke to af nedenstående udtalelser er korrekt(e)? Kryds af i kun et svar på svararket. 13.0pt

β -carotenmolekylet er orange fordi:

- i) Det absorberer i den synlige del af det elektromagnetiske spektrum.
- ii) HOMO $\rightarrow$ LUMO-overgangen sker ved absorption af en IR-foton.
- iii) Gabet mellem det 22. og 23. energiniveau er det samme som energien af en IR-foton ved den orange bølgelængde.
- iv) Det absorberer grøn/blåt lys og udsender rødt/orange farve.
- v) Det absorberer i UV/Vis-området eftersom molekylet ikke har et dipolmoment.

Selvom det er meget usandsynligt, så lad os antage at den konjugerede del af molekylet er lineært og kan behandles som partiklen i den éndimensionale kasse-model beskrevet i figur 2. I dette tilfælde er længden af kassen cirka $L=1,40 \times n_C$ (i Å), hvor n_C er antal carbonatomer i den konjugerede del.

Brug denne information til at besvare spørgsmål 5.2–5.6.



Figur 2. Skematisk repræsentation af den konjugerede lineære del bestående af carbonatomer i β -caroten i en éndimensionel kasse med længden L .

5.2 Beregn energierne (i J) af de to lavest energiniveauer

13.0pt

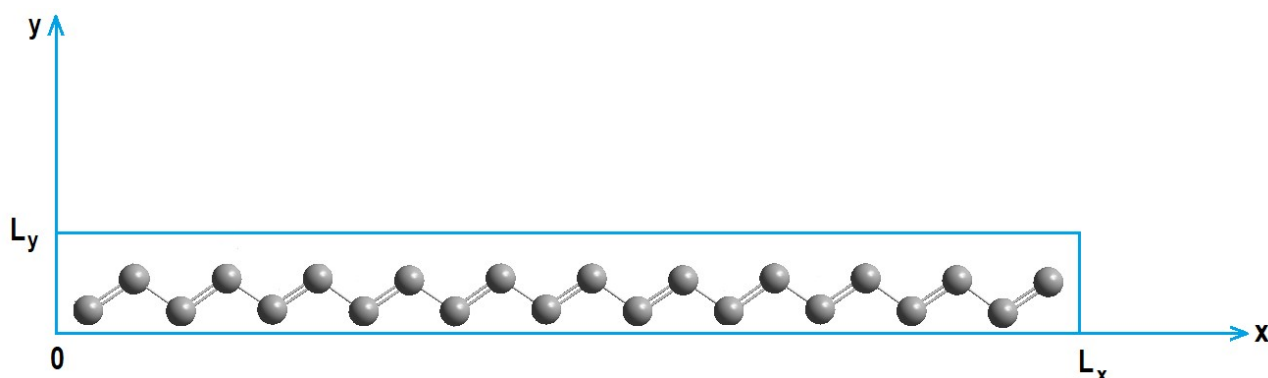


Q5-3

Danish (Denmark)

- | | | |
|-----|--|--------|
| 5.3 | Tegn bølgefunktionen for de to laveste energiniveauer, med korrekt akseangivelse for x-aksen. | 15.0pt |
| 5.4 | Tegn energidiagrammet til og med $n = 4$. Angiv den relative afstand mellem energiniveauerne. | 8.0pt |
| 5.5 | Hvad er den totale π -energi (i J) af molekylet? | 12.0pt |
| 5.6 | Beregn den bølgelængde (i nm) ved hvilken overgangen mellem det højeste besatte og lavest ubesatte energiniveau forekommer. | 10.0pt |

Brug partiklen i en todimensional kasse-modellen til at besvare spørgsmål 5.7-5.8.



Figur 3. Skematisk repræsentation af de konjugerede carbonatomer i β -caroten i en todimensional kasse.

Antag, at den konjugerede del består af carbonatomer, der alle er *trans* til hinanden. Bevægelsen af disse π -elektroner studeres i en todimensional kasse med dimensionerne $L_x = 26,0 \text{ \AA}$, $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (Figur 3).

- | | | |
|-----|---|--------|
| 5.7 | Beregn energierne (i J) af de to laveste niveauer <i>samt</i> den bølgelængde, hvorved overgangen mellem det højeste besatte og det laveste ubesatte energiniveau forekommer. | 17.0pt |
| 5.8 | Hvad skulle værdien for L_x (i $\text{\AA}$) være, for at molekylet ville være i stand til at absorbere ved den eksperimentelle $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$, hvis L_y holdes konstant på $3,0 \text{ \AA}$ (antag at kvantetallet for HOMO og LUMO er de samme som i spørgsmål 5.7). | 12.0pt |



Konya, gulerod, betacaroten, vitamin A, immunsystem og syn

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--|---|--|--|
| ☐ a) i og ii | ☐ b) i og iii | ☐ c) i og iv | ☐ d) i og v |
| ☐ e) ii og iii | ☐ f) ii og iv | ☐ g) ii og v | ☐ h) iii og iv |
| ☐ j) iii og v | ☐ k) iv og v | | |

5.2 (13.0 pt)

Beregning:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Beregning:

5.7 (17.0 pt)

Beregning:



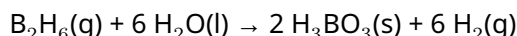
5.8 (12.0 pt)



Termodynamik i forbindelse med en interstellar rejse

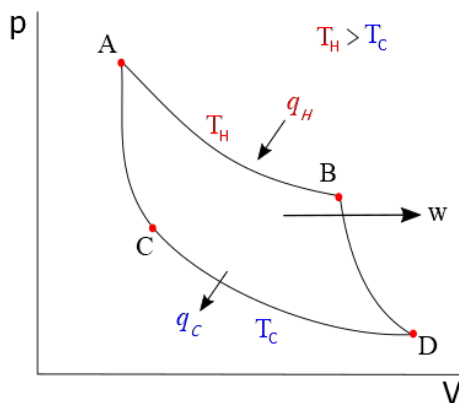
Del 1

I en galakse langt langt herfra, udfældes en ukendt portion af diboran ved følgende reaktion:



Antag at i dette hypotetiske univers vil al den $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ opnået fra ovenstående reaktion sublimeres fuldstændigt ved 300 K. Den nødvendige energi til sublimationen blev skaffet ved arbejdet frigivet ved en cyklus af en ideal varmepumpe, i hvilken et mol af en monoatomisk idealgas strømmer gennem den cyklus, der er beskrevet i nedenstående tryk (P) – rumfang (V) diagram:

- A → B; isotherm reversibel ekspansion, hvor der modtages 250 kJ ved varme transport (q_H) ved en temperatur på 1000 K (T_H) fra en varm kilde.
- B → D; adiabatisk ekspansion.
- D → C; isotherm reversibel kompression ved en temperatur på 300 K (T_C), hvor der frigives en portion af varme (q_C) til et koldt område.
- C → A; reversibel adiabatisk kompression.

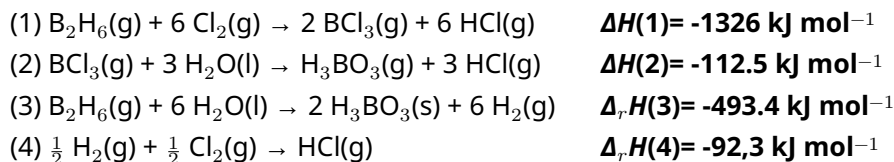


Efter varmetransporterne, vil den overskydende energi blive frigivet som arbejde, (work (w)). Det er givet at, q_H og q_C er knyttet til T_C og T_H på følgende måde:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Nyttevirksomheden af en cyklus kan beregnes ved arbejdet frigivet ved en cyklus (w) divideret med varmen absorberet af en cyklus (q_H).

Du får nu oplyst følgende entalpiændringer (ved 300 K):



6.1 **Beregn** den molare entalpi for sublimationen (i kJ mol^{-1}) for H_3BO_3 ved 300 K. 5.0pt

6.2 **Beregn** ΔU (den indre energi) i kJ mol^{-1} ved 300 K for reaktionerne (2) og (4) ud fra det givne (antag at der er tale om idealgasser i alle reaktioner). 12.0pt

6.3 **Beregn** mængden af arbejde der bliver udført af varmepumpen ($|w|$) udtrykt i J og mængden af varme afgivet til det kolde område ($|q_C|$) udtrykt i J. 6.0pt

6.4 **Beregn** nyttevirkningen af ovenstående varmepumpe. 3.0pt

6.5 **Beregn** entropiændringen (ΔS) for processerne $A \rightarrow B$ og $D \rightarrow C$ i varmepumpen udtrykt i J K^{-1} . 6.0pt

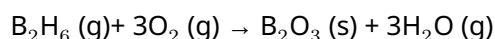
6.6 **Beregn** ændringen i Gibbs fri energi (ΔG) udtrykt i J for processerne $A \rightarrow B$ og $D \rightarrow C$ for varmepumpen. 6.0pt

6.7 **Beregn** forholdet mellem trykkene ved punkt A og punkt B i cyklussen (standardtryk: 1 bar) 5.0pt

6.8 **Beregn** stofmængden af $\text{H}_2(\text{g})$ (i mol!) der produceres ved reaktionen givet i starten af opgaven for en cyklus af pumpen 3.0pt

Del 2

Interstellare rejser kan foretages med diboran som raketbrændstof. Forbrændingen af diboran er vist nedenfor:



Forbrændingen af diboran udførtes som eksperiment i en 100 L lukket beholder ved forskellige temperaturer og ligevægtsbetingelserne blev noteret.



	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0,38 mol	0,49 mol
H_2O	0,20 mol	0,20 mol

Partialtrykket af O_2 (g) blev stabiliseret og holdt på 1 bar hele tiden. Antag at der i dette hypotetiske univers gælder; ΔS° og ΔH° er uafhængige af temperaturen, at den standard molære entropi (S°) af $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ ikke ændrer sig med trykket, at alle gasser opfører sig som en idealgas og at alle stoffer forbliver i den samme fase, uden yderligere dekomponering før eller efter reaktion ved alle temperaturer:

6.9	Beregn K_p ved 8930 K og 9005 K.	8.0pt
6.10	Beregn ΔG° for reaktionen i kJ mol^{-1} ved 8930 K og 9005 K (Hvis du ikke kunne beregne K_p så vær sød at anvende K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5)	6.0pt
6.11	Beregn ΔG° (i kJ mol^{-1}), ΔH° (i kJ mol^{-1}), og ΔS° (i $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) for forbrændingsreaktionen ved 298 K. (Hvis du ikke kunne beregne K_p gider du så ikke godt anvende K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5).	6.0pt
6.12	Kryds af ved det rigtige svar i tabellen; om hvorvidt forbrændingen er spontan eller ej ved en given T ved standardtryk (1 bar).	8.0pt
6.13	Beregn ΔH (kJ mol^{-1}) og S° ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) for $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ved anvendelse af værdierne i nedenstående tabel. (ΔH = dannelsesentalpi, S° = standardentropi). (Hvis du ikke kunne beregne ΔH° og ΔS° for forbrændingen, så føl dig fristet til at anvende $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	36,40 kJ mol^{-1}	0,23 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
O_2 (g)	0,00 kJ mol^{-1}	0,16 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
B_2O_3 (s)	-1273 kJ mol^{-1}	0,05 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Termodynamik i forbindelse med en interstellar rejse

6.1 (5.0 pt)

Vis dine udregninger:

6.2 (12.0 pt)

Vis dine udregninger:

6.3 (6.0 pt)

Vis dine udregninger:



6.4 (3.0 pt)

Vis dine udregninger:

6.5 (6.0 pt)

Vis dine udregninger:

6.6 (6.0 pt)

Vis dine udregninger:



6.7 (5.0 pt)

Vis dine udregninger:

6.8 (3.0 pt)

Vis dine udregninger:



6.9 (8.0 pt)

Vis dine udregninger:



6.10 (6.0 pt)

Vis dine udregninger:

6.11 (6.0 pt)

Vis dine udregninger:

**6.12** (8.0 pt)

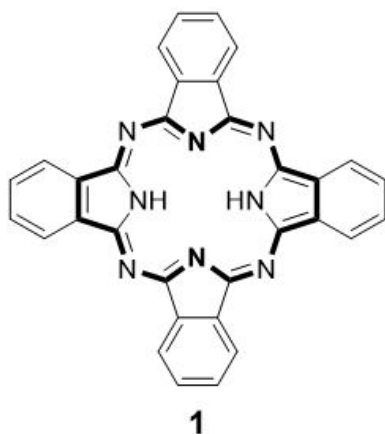
	Spontan	Ikke spontan
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
8980 K	☐	☐
9005 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Vis dine udregninger:



Phthalocyaniner

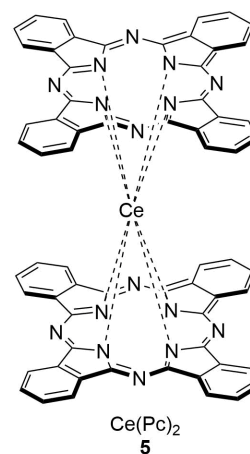
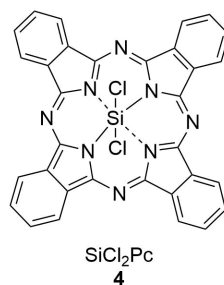
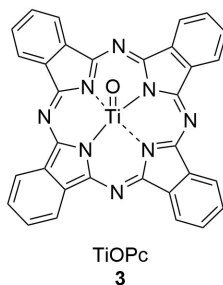
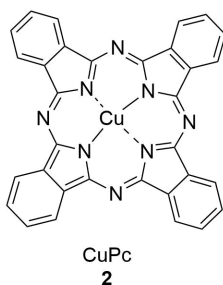


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Ordet phthalocyanin (Pc) stammer fra det græske ord "naphtha", som betyder mineralsk olie, og "cyanine", som betyder mørkeblå. Den tyrkiske videnskabsmand Özer Bekaroğlu anses som pioneren indenfor Pc-kemi i Tyrkiet.

Phthalocyanin uden metal (**1**, H_2Pc) er en stor plan makrocyclisk forbindelse med formlen $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{H}_2$.

7.1 Hvor mange π -elektroner er der i den del af H_2Pc -molekylet, der er med fed skrift i forbindelse **1** vist ovenfor? 4.0pt





Pc'er indeholdende en eller to metalion(er) kaldes metallo-phthalocyaniner (MPc'er) og de udviser forskellige geometrier som vist ovenfor.

7.2 Færdiggør tabellen på dit svarark ved at angive koordinationsallet for den centrale ion i **2-5**. 8.0pt

7.3 Færdiggør tabellen på dit svarark ved at angive oxidationstallet af hver af metallerne (Cu, Ti, og Ce) i **2, 3, og 5**. 6.0pt

7.4 Færdiggør tabellen på dit svarark ved at angive geometrien af forbindelserne **2-5**. 8.0pt

7.5 Færdiggør tabellen på dit svarark ved at angive de magnetiske egenskaber af forbindelserne **2-5**. 8.0pt

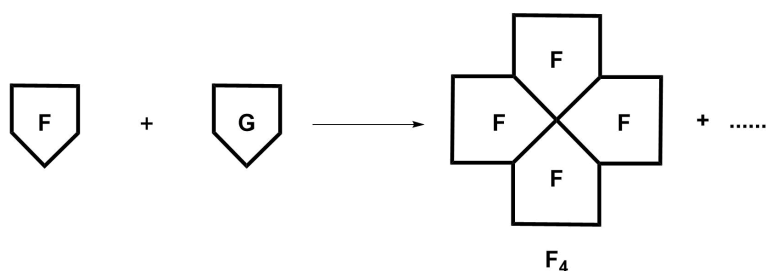
- Anvend bogstavet "**p**" for paramagnetiske egenskaber og bogstavet "**d**" for diamagnetiske egenskaber

7.6 Opskriv grundtilstandens elektronkonfiguration for silicium (Si) ionen i forbindelse **4**, og angiv alle kvantetallene for alle 2p elektroner i deres grundtilstand. 14.0pt

Phthalocyanin uden metal (**1**, H₂Pc) dannes almindeligvis ved cyklotetramerisation af phthalonitriler. Pc'er som har forskellige substituenten kaldes asymmetriske og kan fremstilles ved cyklisation af to forskellige phthalonitriler. Denne metode er ikke selektiv og produktet er en blanding af alle mulige isomerer.

7.7 Tegn de mulige produkter som kan dannes ved en sådan cyklisation ved at anvende **F** og **G**. Hvis der stereoisomere, så mærk dem med *cis*- eller *trans*-. 19.0pt

- F** og **G** repræsenterer to forskellige symmetriske phthalonitriler.
- Et af produkterne er **F₄** som er vist nedenfor.
- Tegn andre produkter i et tilsvarende format som i **F₄**.



Pc'er kan anvendes som fotofølsomme forbindelser i den fotodynamiske behandling (photodynamic therapy, PDT) af kræft på grund af deres stærke absorption i det synlige spektrum og høje molare absorptionskoefficienter. PDT består af tre essentielle komponenter: **fotofølsomme forbindelser**, lys, og oxy-



gen. Ingen af dem er i sig selv giftige, men tilsammen kan de starte en fotokemisk reaktion, der resulterer i dannelsen af celledræbende (cytotoxisk) singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), der kan ødelægge kræftceller.

(multiplicitet) $^1\text{O}_2$

- Multipliciteten af et energiniveau er defineret som $2S+1$
- Hvis de to spin er parallelle ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, og hvis de to spin er antiparallelle ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 **Tegn** molekylorbital (MO) diagrammet af singlet tilstanden af dioxygen ($^1\text{O}_2$) med den laveste energi og **beregn** bindingsordenen. 12.0pt

- Der er ingen uparrede elektroner i denne tilstand!

7.9 Bølgelængden af det lys, der kræves for at eksitere triplet oxygen til singlet oxygen, er 1270 nm. **Beregn** energien (i kJ per mol), der nødvendig for denne overgang. 6.0pt



Phthalocyaniner

7.1 (4.0 pt)

Antallet af π -elektroner i en H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Centralion	Kobberion	Titaniumion	Siliciumion	Ceriumion
Koordinationstal				

7.3 (6.0 pt)

Metal i forbindelser	2	3	5
Oxidationstal			

7.4 (8.0 pt)

Geometri	Forbindelse
Oktaedrisk	
Kvadratisk prisme	
Kvadratisk pyramidal	
Plankvadratisk	

7.5 (8.0 pt)

Forbindelse	Magnetiske egenskaber
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



A7-3

Danish (Denmark)

7.7 (19.0 pt)

Produkter:



A7-4
Danish (Denmark)

7.8 (12.0 pt)

MO-diagram:

Bindingsordenen:

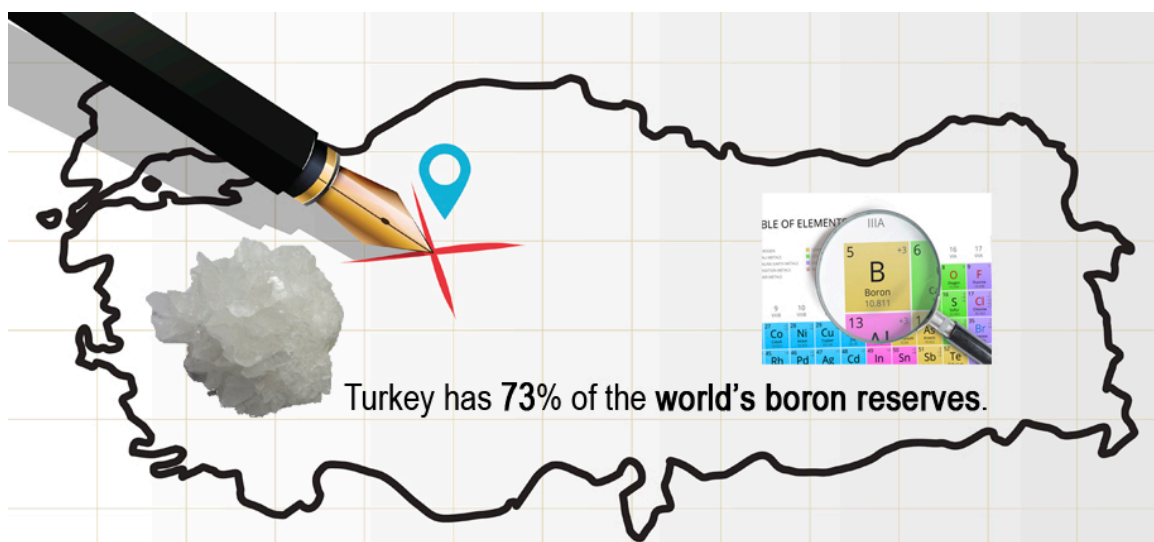
7.9 (6.0 pt)

Vis dine udregninger:

Energi = kJ/mol



Borforbindelser og hydrogenlagring



Natriumborhydrid (NaBH_4) og ammoniakboran (BNH_6) er de mest studerede kemiske hydrogenlagringsmaterialer. I denne opgave vil du udforske bors kemi og brugen af borforbindelser som hydrogenlagringsmaterialer.

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) er et bormineral som bliver fremstillet af ETI Mining Company i Tyrkiet. NaBH_4 kan syntetiseres ved reduktion af vandfrit boraks med metallisk natrium ved tilstedeværelsen af hydrogen gas ved højt tryk og siliciumdioxid (silica) ved 700°C , den såkaldte Bayer proces. I denne proces, vil alt hydrogen lagres i NaBH_4 . Man har vist at ammoniakboran (BNH_6) kan syntetiseres ved en reaktion mellem NaBH_4 og ammoniumsulfat i tør tetrahydrofuran (THF) ved 40°C (**Hint:** BNH_6 -syntesen skal udføres i et velfungerende stinkskaab, fordi der dannes en brandbar gas som et af biprodukterne). NaBH_4 er en ionforbindelse mens ammoniumboran er et Lewis syre-base-addukt.

8.1 Opskriv et afstemt reaktionsskema for syntesen af NaBH_4 ud fra vandfrit boraks. 3.0pt

8.2 Opskriv et afstemt reaktionsskema for syntesen af ammoniakboran ud fra NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Tegn molekylgeometrien af BH_4^- -ionen og BNH_6 -molekylet. 4.0pt

8.4 Beregn hydrogenindholdet i NaBH_4 og BNH_6 som masseprocent (wt%). 4.0pt

Hydrogen lagret i begge forbindelser kan frigøres via reaktioner ved tilstedeværelse af en passende katalysator ved stuetemperatur. Ved hydrolyse frigives 4 mol H_2 -gas fra 1 mol NaBH_4 og 3 mol H_2 -gas fra 1 mol BNH_6 . Ved begge hydrolyser dannes også en metaboratanion indeholdende B-O bindinger.



- 8.5** **Opskriv** de afstemte reaktionsskemaer for hydrolysen af henholdsvis NaBH_4 og BNH_6 . 4.0pt

En af de mest simple stabile borater er diborantrioxid (B_2O_3). Højere borater såsom $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ indeholdende cykliske B–O bindinger kan dannes. Da B_2O_3 er en sur forbindelse, vil den let reagere med vand og danne borsyre (H_3BO_3). Men der kan også ved høj temperatur og høj tryk ske en reaktion mellem B_2O_3 og ammoniak, som resulterer i et to-dimensionelt bornitrid, der består af plane grafitlignende ark af skiftevis B- og N-atomer.

- 8.6** **Opskriv** et afstemt reaktionsskema for syntesen af borsyre og bornitrid. 4.0pt

- 8.7** **Tegn** molekylstrukturen for $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ -ionen, borsyre, og et enkelt to-dimensionelt bornitrid lag (**Hint:** vis mindst 10 B-atomer i bornitridstrukturen). 6.0pt

B–H forbindelser, kaldet boraner, er en vigtig klasse af borforbindelser. Den mest simple, stabile boran er diboran (B_2H_6) og mange af de højere boraner kan dannes ved pyrolyse af diboran. Diboran kan syntetiseres ud fra af et borhalid og en hydrid-kilde.

- 8.8** **Opskriv** et afstemt reaktionsskema for syntesen af diboran ud fra BF_3 og LiBH_4 (**Hint:** begge produkter er borforbindelser). 3.0pt

- 8.9** **Tegn** molekylgeometrien af diboranmolekylet (**Hint:** der er ingen B–B bindinger i molekylet) 2.0pt

BH_3 (boran) er et ustabil og meget reaktivt molekyle. Det er derfor ikke muligt at isolere det som BH_3 under normale betingelser. Man kan imidlertid stabilisere molekylet via dets reaktion med carbonmonoxid som giver forbindelsen borancarbonyl (BH_3CO), der er et additionsprodukt af boran. Fremstillingen af BH_3CO spiller en vigtig rolle i udforskningen af boraners kemi, da det indikerer en mulig tilstedeværelse af boranmolekylet.

- 8.10** **Tegn** elektronprikformlen for BH_3CO -molekylet. Vis de formelle ladninger på tegningen. 3.0pt

- 8.11** Hvilke af følgende udsagn gælder om C–O bindingen i CO -molekylet når der dannes en binding mellem BH_3 og CO ? **Kryds af** i den rigtige svarboks. 2.0pt

Borazin består af enkelt- og dobbeltbundne cykliske B–N enheder og hydrogenatomer bundet til disse atomer. Borazin har molekylformlen $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ og den har samme struktur som benzen. Borazin kan fremstilles ved en to-trins-syntese som inkluderer syntese af et symmetrisk trisubstitueret chlorderivat af borazin ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) ud fra en reaktion mellem ammoniumchlorid og borthchlorid, og så reduktion af $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ med LiBH_4 i THF.



8.12 Opskriv afstemte reaktionsskemaer for to-trins-syntesen af borazin startende med ammoniumchlorid i THF (tetrahydrofuran). **Hint:** THF stabiliserer et af produkterne ved at danne et Lewis syre-base-addukt. 4.0pt

8.13 Tegn molekylstrukturene for borazin og dets symmetriske trisubstituerede chlorderivat. 4.0pt

Katalysatorer er forbindelser, der forøger reaktionshastigheden ved at lade reaktionen forløbe af en lavere energivej. Katalytisk aktivitet af en katalysator er bestemt ved "turnover frequency" (TOF), som beregnes ved at dividere produktstofmængden med stofmængden af aktiv katalysator og tiden ($\text{TOF} = \text{mol produkt}/(\text{mol katalysator} \times \text{tid})$). En typisk hydrolyse af BNH_6 blev udført i 10,0 mL vand, ved at anvende 100,0 mM BNH_6 og 5,0 mg af CuPt/C katalysator (nanopartikler bestående af en CuPt-legering lagt på aktivt kul, indeholdende 8,2 wt % Pt atomer). 67,25 mL hydrogen gas blev dannet på 5 minutter.

8.14 Antag, at den katalytiske reaktion udføres under standardbetingelser (1 atm og 273,15 K). **Beregn** TOF (min^{-1}) af CuPt/C-katalysator udelukkende ud fra Pt-atomer i hydrolysen af BNH_6 ved hjælp af rumfanget af dannet hydrogen gas. 4.0pt

Som et resultat af en grundig krystalanalyse af de syntetiserede nanopartikler (Cu_xPt_y -legering, x og y angiver fordelingen af atomer i legeringen). Det blev bestemt, at strukturen kan beskrives som: en fcc-enhedscelle dannet af Pt-atomer og at Pt-atomerne på fladerne af fcc-enhedscellen er blevet erstattet med Cu-atomer, så legeringen Cu_xPt_y blev dannet. Ud fra disse oplysninger skal du besvare nedenstående spørgsmål.

8.15 Bestem sammensætningen af legeringsnanopartiklerne ved at bestemme x og y i Cu_xPt_y legeringen. 2.0pt

8.16 Tegn den beskrevne krystals enhedscelle for Cu_xPt_y legeringsnanopartikler og vis atomernes placering i enhedscellen. 2.0pt

8.17 En anden legering har sammensætningen Cu_2Pt_1 . Antag at denne legering også har en fcc-enhedscelle med kantlængden 380 pm, hvor Cu og Pt atomerne er tilfældigt fordelt på de atomare positioner. **Beregn** densiteten af denne legering i g/cm^3 . 4.0pt



Borforbindelser og hydrogenlagring

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Borsyre	Bornitrid



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- ☐ Den bliver længere, fordi der vil være π -elektron-donation fra BH_3 til CO.
- ☐ Den bliver længere, fordi CO donerer π -bindingselektroner til BH_3
- ☐ Ingen eller næsten ingen ændring af længden, fordi CO hovedsageligt donerer sine ikke-bindende elektroner til BH_3
- ☐ Den bliver kortere, fordi CO donerer π^* anti-bindende elektroner til BH_3 .

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)





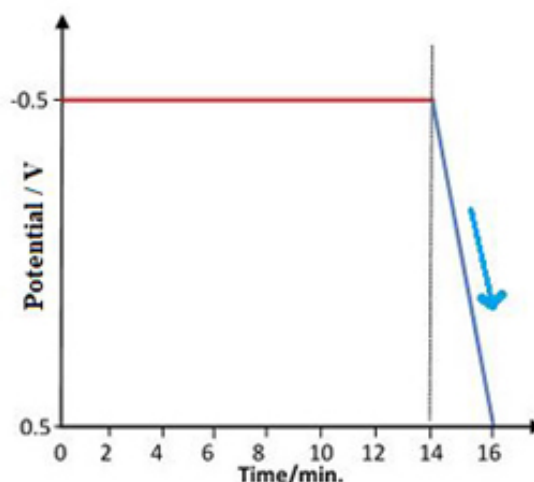
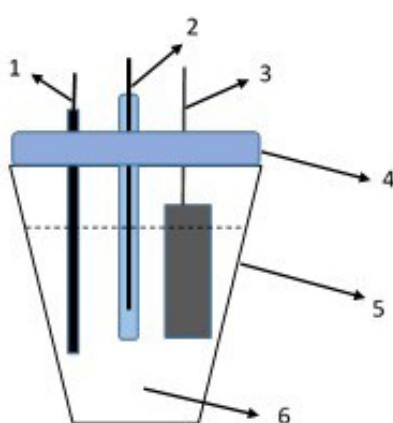
Kvantificering af tungmetalioner

I forbindelse med den kvantitative analyse af tungmetalioner i en fabriks spildevandsbassin, blev der foretaget følgende (ved 298 K):

Trin 1) 10 mL prøver blev indsamlet fra fem forskellige områder i en spildevandsbassin. Herefter blev disse blandet i et 100 mL bægerglas og derefter omrørt i 5 minutter ved hjælp af en magnetomrører.

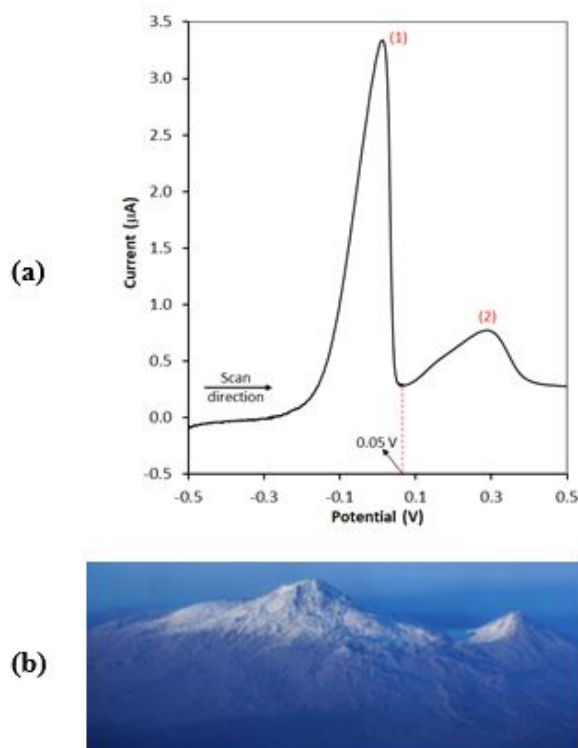
Trin 2) En 10 mL prøve blev udtaget fra bægerglasset i *trin 1*, hvorefter 142 mg Na_2SO_4 blev tilsat under fortsat omrøring. Dette blev efterfulgt af en overførsel til en tre-elektrode celle som vist i Figur 1a. I denne elektrokemiske celle, fungerer Pt-tråd, Ag/AgCl (3 M KCl) og en Pt-plade som henholdsvis arbejds-, reference- og modelektrode.

Trin 3) Disse elektroder forbindes til en spændingskilde og en konstant spænding på -0,50 V i forhold til Ag/AgCl blev pålagt i 14 minutter som vist i Figur 1b (den horisontale linje). Det antages, at 14 minutter er tilstrækkelig til, at den forventede elektrokemiske reaktion forløber til ende.



Figur 1. a) Design af den elektrokemiske celle; 1) arbejds-elektrode (Pt-tråd), 2) reference-elektrode (Ag/AgCl, 3 M KCl), 3) modelektrode (Pt-plade), 4) celledåg, 5) elektrokemisk celle, 6) 10 mL af prøveopløsning. **b)** Ændring i spænding for arbejds-elektroden som funktion af tid. På y-aksen: Spænding/V, på x-aksen: tid/min.

Trin 4) Elektroderne blev skyllet med destilleret vand, anbragt i en anden elektrokemisk celle indeholdende 10 mL 0,1 H_2SO_4 -opløsning og spændingen blev scannet mellem -0,50 V og +0,50 V som vist i Figur 1b (aftagende linje i 2 min). Strøm som funktion af spænding er vist i Figur 2a, hvor det ses, at det ligner udsigten over *Araratbjerget* (*Ağrı Dağı*), Tyrkiets højeste bjerg (Figur 2b).

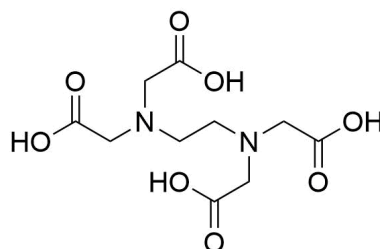


Figur 2. a) Scan af spændingen af elektroden som funktion af strømmen i 0,1 M H_2SO_4 -opløsning efter at have holdt spændingen konstant på -0,5 V i 10 mL spildevandsprøve som vist i Figur 1b (den horisontale linje). På y-aksen: strømmen/ μA , på x-aksen: spændingen/V, b) Toppene af henholdsvis Store Ararat og Lille Ararat.

Trin 5) En ny portion på 10 mL af opløsningen fremstillet i *trin 1* blev udtaget og processerne beskrevet i *trin 2* og *trin 3* blev udført som beskrevet. Elektroderne blev skyllet i destilleret vand og anbragt i 10 mL 0,1 M H_2SO_4 -opløsning. Derefter blev spændingen af arbejds elektroden holdt konstant på +0,05 V i 14 minutter. Det antages, at 14 minutter er tilstrækkeligt til, at den forventede elektrokemiske reaktion forløber til ende.

Trin 6) Efter *trin 5* blev opløsningen i den elektrokemiske celle placeret i en passende ovn til tørring ved 150 °C. Dette fortsatte, indtil et tørt fast stof blev opnået.

Trin 7) 5 mL af en opløsning af ethylendiamintetraeddikesyre (EDTA, H_4Y) (Figur 3) blev tilsat til det faste stof fra *trin 6* og der blev rystet indtil stoffet gik i opløsning. Det oplyses, at 1 mL EDTA-opløsning er ækvivalent med 3,85 mg BaCO_3 . Herefter blev opløsningens pH indstillet til 10,0. Overskud af EDTA blev titreret med en 0,0010 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -opløsning. Ved ækvivalenspunktet var der forbrugt 95,60 mL $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -opløsning.



Figur 3. Kemisk struktur af EDTA (H_4Y).

- I vand mættet med $H_2S(g)$ er $[H_2S] = 0,1 \text{ M}$.
- $K_{op}(NiS) = 4,0 \times 10^{-20}$; $K_{op}(CuS) = 1,0 \times 10^{-36}$
- $K_{S1}(H_2S) = 9,6 \times 10^{-8}$; $K_{S2}(H_2S) = 1,3 \times 10^{-14}$

Reaktion	E° / V (ved 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23

9.1 Hvilke af følgende kan siges om henholdsvis top 1 og top 2 i figur 2a? **Kryds af** i det korrekte svar på svararket. 5.0pt

9.2 Hvilke af følgende udfald er forventet, hvis den pålagte spænding er -1,2 V i stedet for -0,5 V i det første trin (den horisontale linje) i figur 1b? **Kryds af** i det korrekte svar på svararket. 5.0pt

9.3 **Beregn** scanningshastigheden af data præsenteret i figur 2a i mV/s. 8.0pt

Spændingen af den følgende celle er målt til 0,437 V.

$Pt, H_2(0,92 \text{ bar}) | HCl(1,50 \times 10^{-2} \text{ M}), AgCl(\text{mættet}) | Ag$

9.4 **Beregn** værdien af standardreduktionspotentialet (V) for halvcellereaktionen $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ ved 298 K. 16.0pt
Note: Du skal vise alle beregninger.

9.5 Hvilke af følgende udsagn er det primære formål med *trin 5* i analysen? **Kryds af** i det korrekte svar på svararket. 5.0pt



- | | | |
|-----|--|--------|
| 9.6 | Opskriv netto-ionreaktionsskemaerne for kompleks-dannelsen og tilbagetitreringen i <i>trin 7</i> på svararket. | 6.0pt |
| 9.7 | Beregn koncentrationen af Ni^{2+} i <i>mg/L</i> i spildevandet fra fabrikken. <i>Note:</i> Du skal vise alle beregninger. | 25.0pt |
| 9.8 | Beregn den mindst mulige pH-værdi, hvorved udfældningen af Ni^{2+} -ioner i opløsningen fra <i>trin 5</i> begynder, når mættet H_2S -gas ledes gennem opløsningen indtil denne er mættet. Hvis du ikke har besvaret spørgsmål 9.7 , brug da værdien <i>20 mg/L Ni^{2+}-prøve</i> til dette spørgsmål. <i>Note:</i> Du skal vise alle beregninger. | 30.0pt |



Kvantificering af tungmetalioner

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Top 1: elektrokemisk reduktion af Ni / Top 2: elektrokemisk reduktion af Cu
- ☐ Top 1: elektrokemisk reduktion af Cu / Top 2: elektrokemisk reduktion af Ni
- ☐ Top 1: elektrokemisk reduktion af Ni / Top 2: elektrokemisk oxidation af Cu
- ☐ Top 1: elektrokemisk oxidation af Ni / Top 2: elektrokemisk oxidation af Cu
- ☐ Top 1: elektrokemisk oxidation af Cu / Top 2: elektrokemisk oxidation af Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ NO-udvikling
- ☐ NO₂-udvikling
- ☐ Nitrogenudvikling
- ☐ Oxygenudvikling
- ☐ Hydrogenudvikling

9.3 (8.0 pt)

Vis din beregning:

Scanningshastighed = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Vis din beregning:

Standardreduktionspotential = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Modifikation af Pt-tråd med film af Ni-Cu-legering
- ☐ Modifikation af Pt-tråd med film af Ni
- ☐ Elektrokemisk fjernelse af både Cu og Ni fra Cu-Ni-modificeret Pt-tråd
- ☐ Elektrokemisk fjernelse af Cu fra Cu-Ni-modificeret Pt-tråd
- ☐ Elektrokemisk fjernelse af Ni fra Cu-Ni-modificeret Pt-tråd

9.6 (6.0 pt)

Kompleks-dannelse:

Tilbagetitrering:



9.7 (25.0 pt)

Vis din beregning:

Koncentration af Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Vis din beregning:

Mindst mulige pH-værdi: