



Generelle instruksjoner



- Skriv kun med kulepenn. Kalkulatoren din skal være ikke programmerbar.
- Denne teoretiske eksamen inneholder **63 sider** utenom de generelle instruksjonene
- Oppgavesettet har **9 oppgaver**.
- Du har **5 timer** på besvare oppgavesettet.
- **Start** bare etter **START** signalet er gitt.
- Alle svar må skrives i de tilhørende svarboksene med kulepenn på det riktige stedet på **svararkene "answer sheets"**. Bruk baksiden av oppgavearkene hvis du trenger kladdepapir. Husk at svar skrevet utenfor svarboksene vil ikke bli rettet.
- Skriv relevante utregninger i de tilhørende boksene når det er nødvendig. Full uttelling for et korrekt svar gis kun dersom du har vist hvordan du har kommet fram til svaret.
- Eksamensvakten "The invigilator" vil si ifra når det er **30-minutter** igjen.
- Du **må stoppe** å arbeide når **STOP** beskjeden gis. Hvis du ikke stopper å skrive vil det føre til underkjenning av besvarelsen.
- Den offisielle Engelske versjonen av oppgaveheftet er tilgjengelig ved forespørsel for å klargjøre uklarheter.
- Det er ikke tillat å forlate arbeidsplassen uten tillatelse. Hvis du trenger hjelp (ødelagt kalkulator, besøke toalett, etc.) løft hånden og vent til eksamensvakten ankommer.

LYKKE TIL!



Informasjon om oppgavene & poengfordeling

Problem No	Title	Total Score	% of Total Score
1	To tyrkiske skjønnheter: Van-katten og Ankara-katten	24	8
2	En historie om reaktive mellomprodukter	77	10
3	(±)-Coerulescin	51	8
4	Symmetry teller!	66	10
5	Konya, Gulrot, Beta-karoten, Vitamin-A, immunfor-svar, syn	100	14
6	Termodynamikk gjennom en interstellar reise	80	12
7	Ftalocyaniner	85	12
8	Borforbindelser og hydrogenlagring	58	14
9	Kvantifisering av tungmetaller	100	12
	TOTAL	641	100



Forfattere

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Physical Constants and Equations

Avogadro's number	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Universal gas constant	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Speed of light	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck's constant	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faraday's constant	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Mass of electron	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standard pressure	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure	$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Zero of the Celsius scale	273.15 K
1 picometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometer (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Charge of an electron	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Ideal gas equation	$PV = nRT$



Physical Constants and Equations

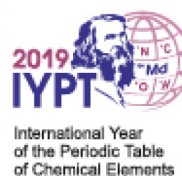
Enthalpy	$H = U + PV$
Gibbs free energy	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Entropy change	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, where q_{rev} is heat for the reversible process
Entropy change	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (for isothermal expansion of an ideal gas)
Nernst equation	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energy of a photon	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrated rate law	
Zeroth-order	$[A] = [A]_0 - kt$
First-order	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Second order	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius equation	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Equation of linear calibration curve	$y = mx + n$
Lambert-Beer equation	$A = \varepsilon lc$



Periodic Table of Elements

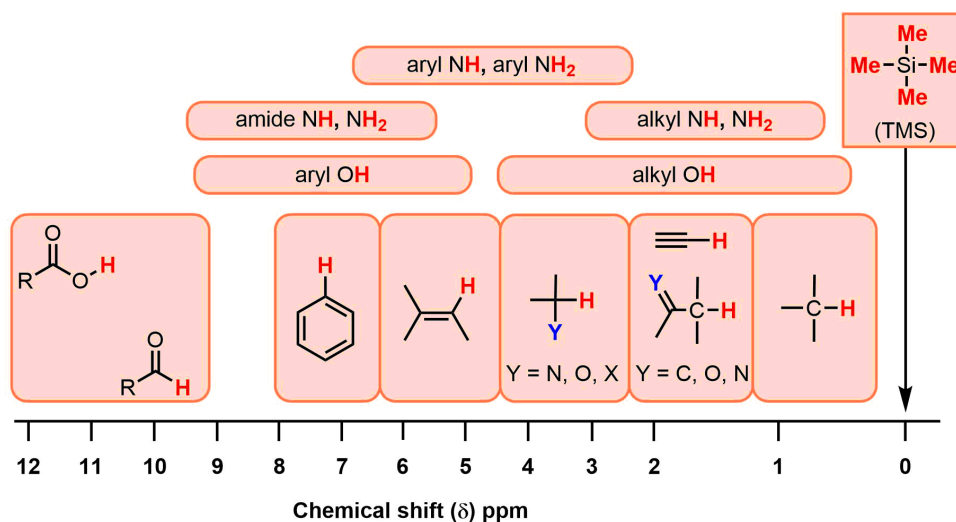
1																	18																		
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight														13		14		15		16		17		2 He 4.003							
3 Li 6.94		4 Be 9.01																5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18							
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		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 -

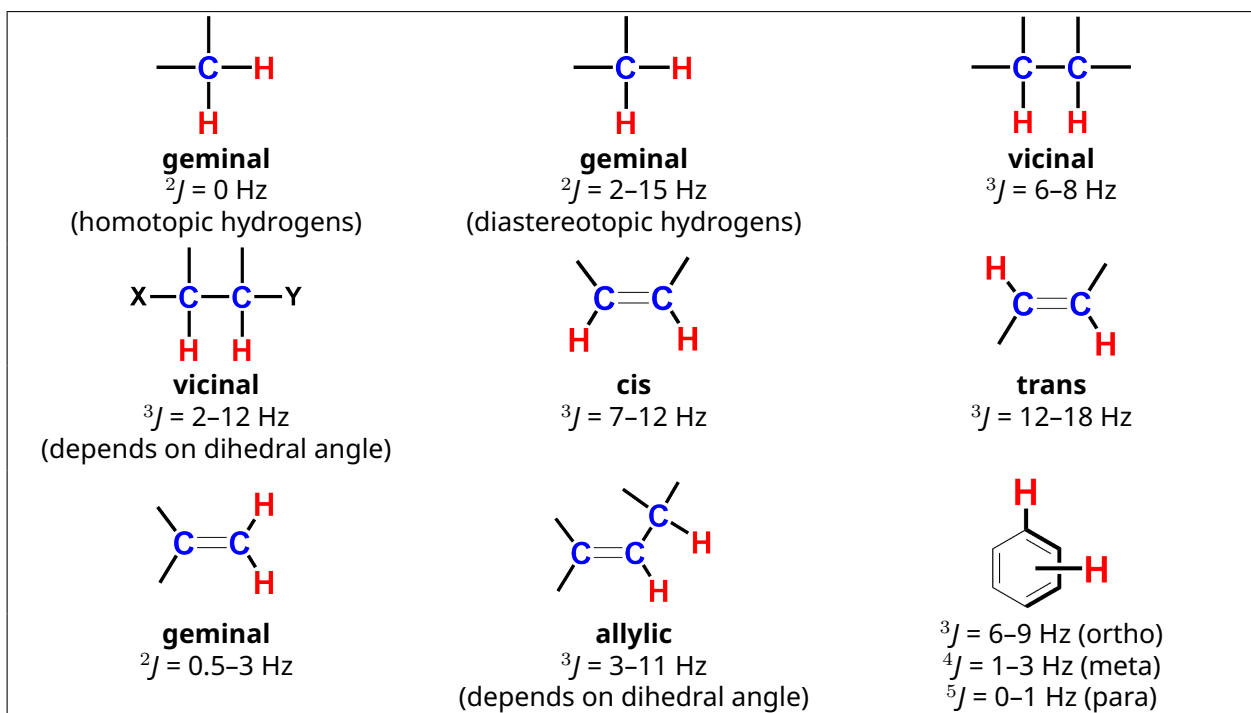


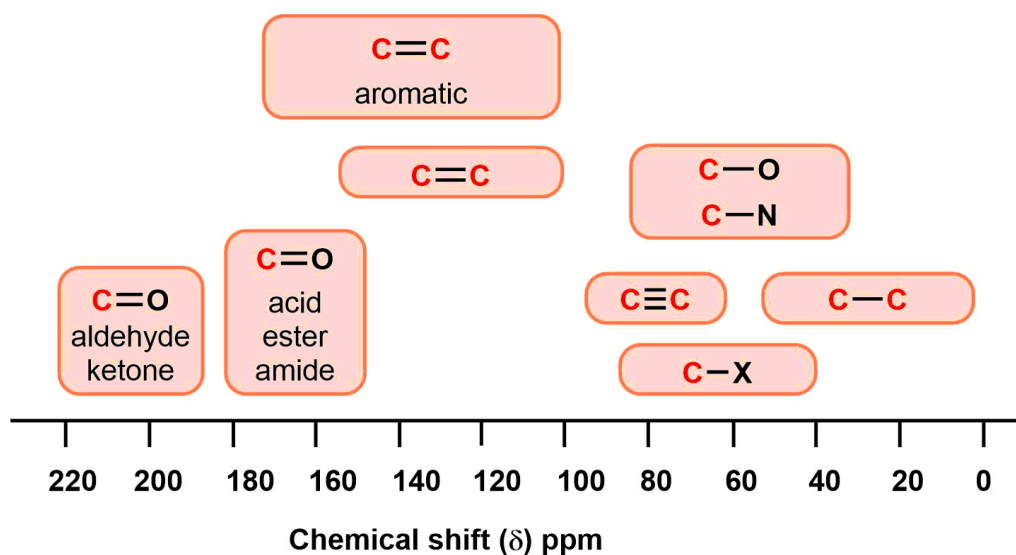
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry



Typical Coupling Constants







IR Absorption Frequency Table

Functional Group	Type of Vibration	Absorption Region (cm ⁻¹)	Frequency	Intensity
Alcohol				
O-H	(stretch, H-bonded)	3600-3200		strong, broad
	(stretch, free)	3700-3500		strong, sharp
C-O	(stretch)	1150-1050		strong
Alkane				
C-H	stretch	3000-2850		strong
	bending	1480-1350		variable
Alkene				
=C-H	stretch	3100-3010		medium
	bending	1000-675		strong
C=C	stretch	1680-1620		variable
Alkyl Halide				
C-F	stretch	1400-1000		strong
C-Cl	stretch	800-600		strong
C-Br	stretch	600-500		strong
C-I	stretch	500		strong
Alkyne				
C-H	stretch	3300		strong, sharp
C≡C	stretch	2260-2100		variable, not present in symmetrical alkynes



IR Absorption Frequency Table

Amine			
N-H	stretch	3500-3300	medium (primary amines have two bands; secondary amines have one band, often very weak)
C-N	stretch	1360-1080	medium-weak
N-H	bending	1600	medium
Aromatic			
C-H	stretch	3100-3000	medium
C=C	stretch	1600-1400	medium-weak, multiple bands
Carbonyl			
C=O	stretch	1820-1670	strong
Acid			
C=O	stretch	1725-1700	strong
O-H	stretch	3300-2500	strong, very broad
C-O	stretch	1320-1210	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740-1720	strong
C-H	stretch	2850-2820 & 2750-2720	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1690-1640	strong
N-H	stretch	3500-3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640-1550	

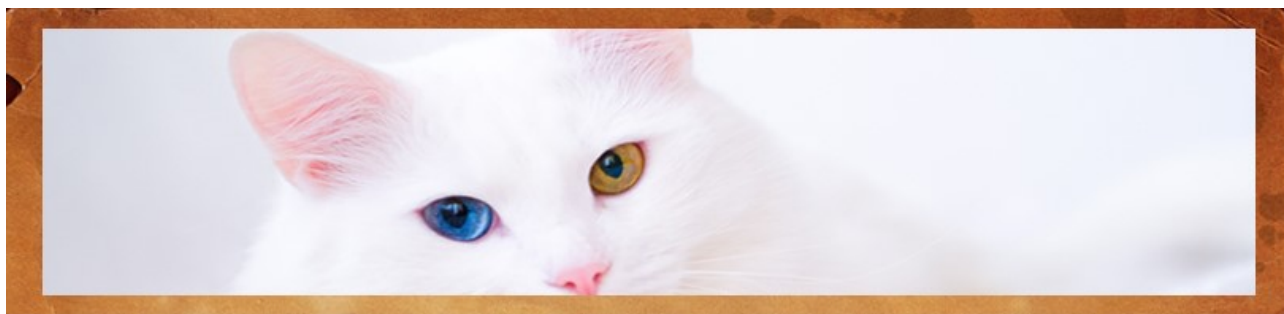


IR Absorption Frequency Table

Anhydride			
C=O	stretch	1830-1800 & 1775-1740	two bands
Ester			
C=O	stretch	1750-1735	strong
C-O	stretch	1300-1000	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1725-1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α, β -unsaturated	stretch	1685-1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700-1680	strong
Ether			
C-O	stretch	1300-1000 (1150-1070)	strong
Nitrile			
C $\equiv$ N	stretch	2260-2210	medium
Nitro			
N-O	stretch	1560-1515 & 1385-1345	strong, two bands



To tyrkiske skjønnheter: Van-katten og Ankara-katten



Den vakreste katterasen, Van-katten er en rase som lever kun i området ved Van-sjøen. En annen katterase er Ankara-katten. Disse to katterasene er det man kaller angorakatter. De to rasenes mest karakteristiske trekk er at de har to forskjellige øyefarger.

Van cat



Ankara cat

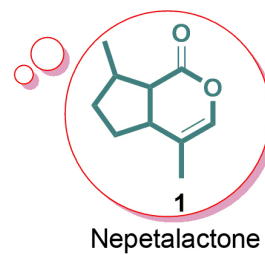
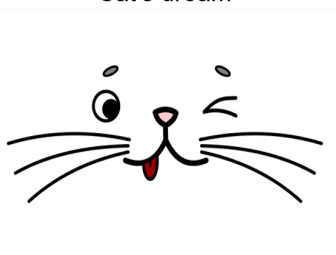
*Nepeta cataria* (catnip)

Akkurat som mennesker kan katter blir stressede og sinte – og akkurat som mennesker føler glede på grunn av stoffet malatonin, så kan stress hos katter reduseres ved hjelp av et naturlig forekommende stoff. Nepetalakton er en organisk forbindelse som kan isoleres fra planten katteurt (*Nepeta cataria*), og som virker tiltrekkende på katter. Nepetalakton er et bisyklisk monoterpenoid bestående av ti karbonatomer som er avledet av isopren med to sammenkoblede (fusjonerte) ringer, en syklopentan og en lakton.

Cat eating catnip in the garden

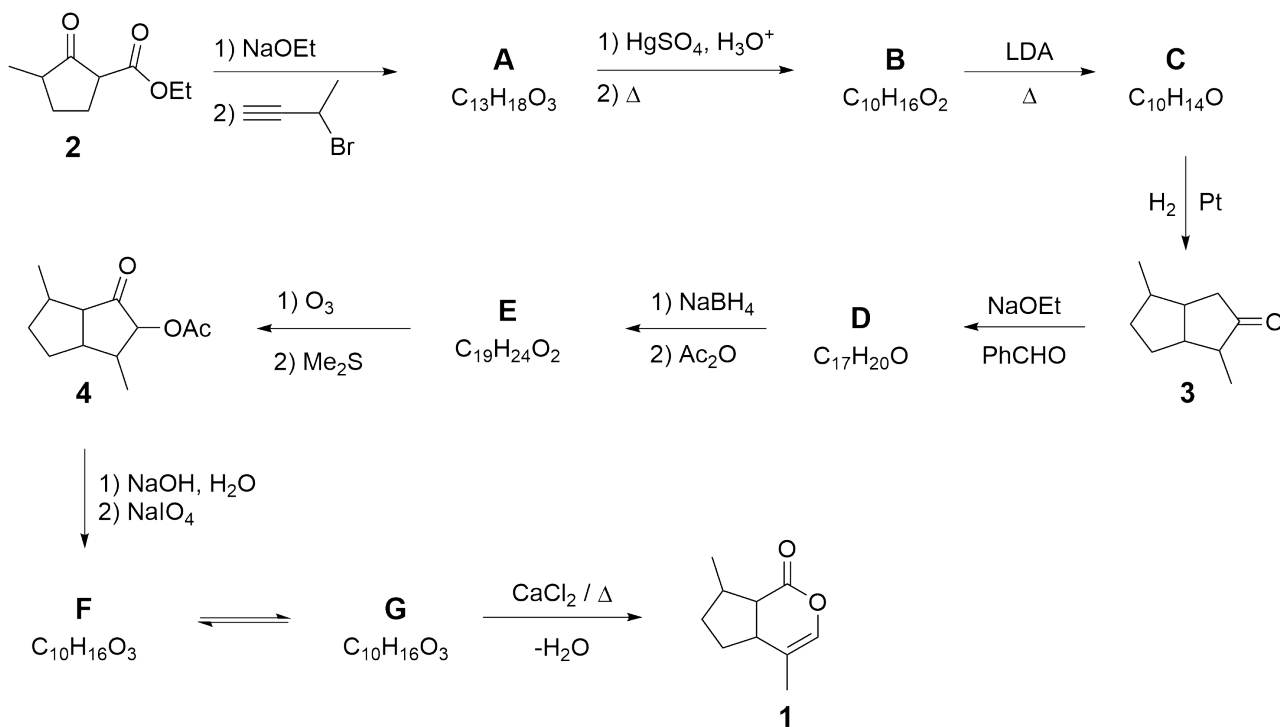


Cat's dream





Totalsyntese av nepetalakton:



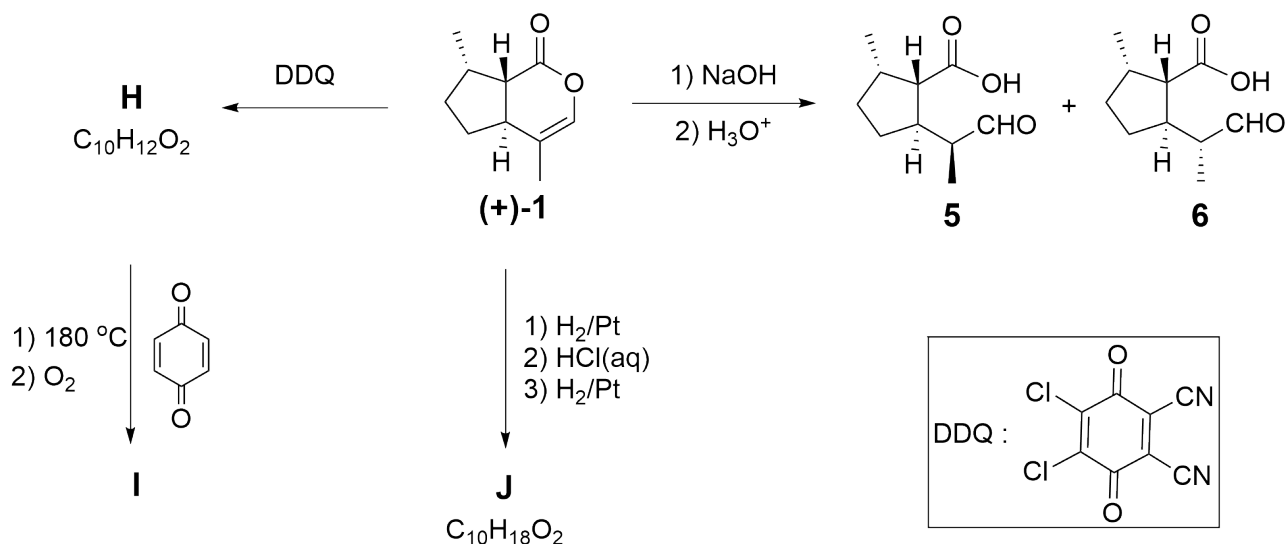
1.1 Skjemaet over beskriver totalsyntesen av nepetalakton. Tegn strukturene **A-G** 14.0pt uten stereokjemiske detaljer.

Hint:

- Forbindelse **A** har kraftig og sterkt bånd ved 3300 cm^{-1} i IR spektret.
- **A**, **B**, og **F** er monosykliske, mens **C**, **D**, **E**, og **G** er bisykliske forbindelser.
- **F** har en dublett ved $\sim 9.8\text{ ppm}$ i 1H -NMR spektret.



Reaksjoner med nepetalakton:



Skjemaet over inneholder noen reaksjoner av den ene nepetalakton **1**-enantiomer. Tre av reaksjonsproduktene (**5**, **6**, og **J**) brukes som insektsmidler i industrien.

- 1.2** Hvilke av følgende alternativer er riktig med hensyn på forholdet mellom **5** og **6**, which? Kryss av i boksen ved siden av de(t) riktige svaret(ene) på svararket. 4.0pt

Reaksjonen mellom **1** og DDQ gir den meget konjugerte forbindelsen **H**. Dessuten gir termisk reaksjon mellom forbindelse **H** og *p*-quinon forbindelsen **I** med molekulmasse 226.28 g/mol.

- 1.3** Tegn strukturene **H**, **I** og **J**, inkluder stereokjemi. 6.0pt

Hints:

- Under dannelse av **I** skjer en sekvensiell perisyklisk reaksjon og oksidasjonsreaksjon (på grunn av tilstedeværelse av O_2), og en velkjent gass dannes i reaksjonen.
- J** har et sterkt og veldig bredt bånd mellom 3300 og 2500 cm^{-1} i IR spektret.



To tyrkiske skjønnheter: Van-katten og Ankara-katten

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Norwegian Bokmål (Norway)

1.2 (4.0 pt)

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

1.3 (6.0 pt)

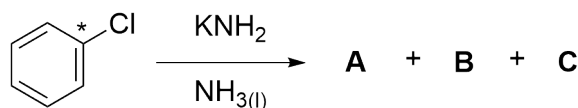
H	I
J	



En historie om reaktive mellomprodukter

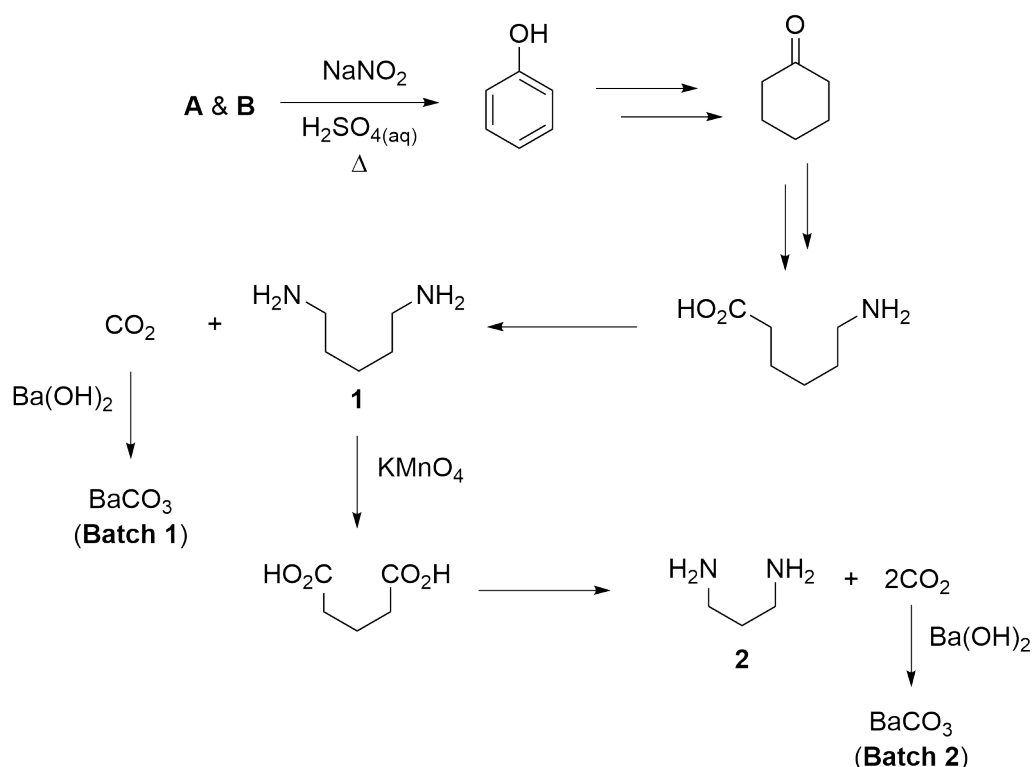
Aryner utgjør en spesiell klasse av reaktive mellomprodukter. Det første eksperimentelle beviset for strukturen av en aryn er fra 1953, hvor John D. Roberts og hans medarbeidere utførte en rekke isotopmerkingseksperimenter.

I et av disse eksperimentene tok man klorobenzen, hvor karbonnummer 1 var merket med radioaktivt ^{14}C , og lot det reagere med KNH_2 i flytende NH_3 . Dette gav nesten ekvivalente mengder av de isotopiske isomerene **A** og **B** samt det uorganiske saltet **C**. Denne reaksjonen går via dannelse av aryn mellomproduktet **D**.



2.1 Tegn strukturene til **A**, **B** og **D**, og angi formelen for **C**. Marker posisjonen(e) til ^{14}C -merkede karbon(er) med en stjerne (*) når det er relevant. 7.0pt

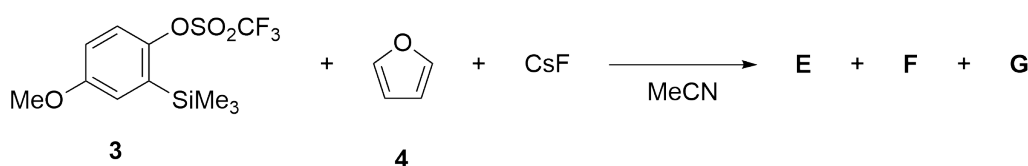
Analyse av ^{14}C -merkede produkt(er) ble gjort ved nedbrytningseksperimenter (^{14}C -merkede karboner er ikke vist på strukturene). Radioaktivitet av mellomproduktene og sluttprodukt ble undersøkt.





2.2 Kryss av på svararket i svarboksene for de mellomproduktene og produktene som du forventer vil utvise radioaktivitet. 9.0pt

Med formålet å fremme aryndannelse så utviklet Kobayashi og medarbeidere en fluorid-indusert aryndannende framgangsmåte. Ved å bruke denne metoden ble benzenderivatet **3** reagert med furan (**4**) under tilstedeværelse av CsF. Dette resulterte i forbindelsene **E**, **F** og **G**.



- Forbrenningsanalyse av **E** gav følgende innhold: 75,8% karbon, 5,8% hydrogen, og 18,4% oksygen.
- **E** har ikke noe hydrogenatom som kan utbyttes med D₂O i ¹H-NMR spektroskopi.
- **F** er en ioneforbindelse

2.3 Bestem stuktorene til **E**, **F**, og **G** (uten stereokjemiske detaljer). 8.0pt

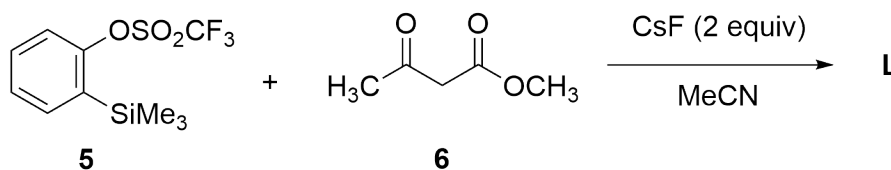
Under fravær av en nukleofil eller fangereagens (trapping agent), kan aryner gjennomgå [2+2]-type syklo-dimeriserings eller [2+2+2]-type syklotrimeriseringsreaksjoner under passende betingelser. Arynderivatet som dannes når **3** behandles med en ekvivalent av CsF i MeCN kan i prinsippet gi fire forskjellige dimeriserings og trimeriseringsprodukter (**H-K**).

- **H** har to symmetriplan.
- **I** forventes å ha 21 signaler i sitt ¹³C-NMR spektrum.
- **I** og **J** har begge en *m/z*-verdi på 318,1 i sine massespektrum.

2.4 Bestem stuktorene til **H-K**. 16pt

Når **5** reagerer med β-ketoesteren **6** i nærvær av 2 ekvivalenter av CsF ved 80 °C, får man forbindelsen **L** som hovedprodukt. ¹H-NMR og ¹³C-NMR data for **L**, tatt opp i CDCl₃, 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.
- ¹³C-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** stukturen til **L**.

5.0pt

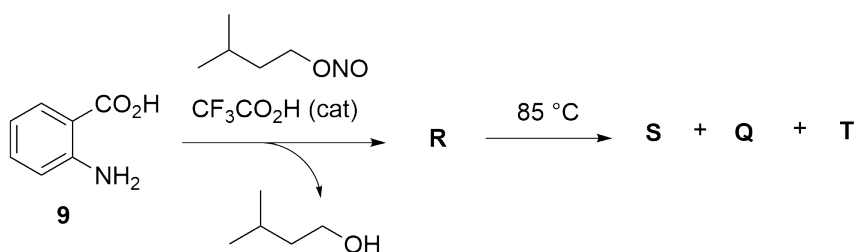
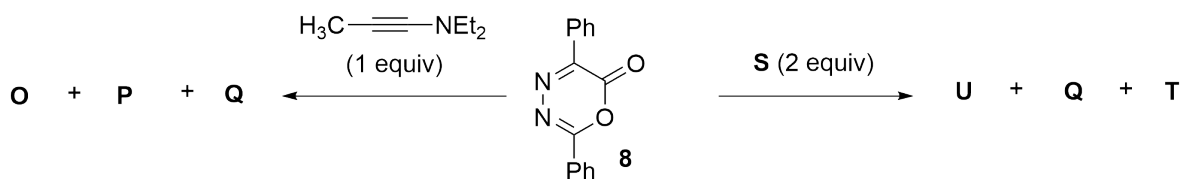
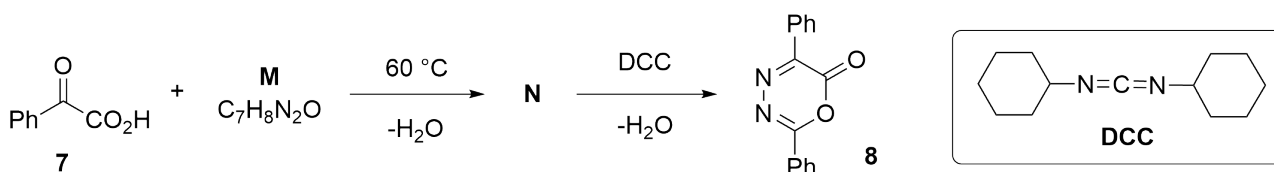
2.6 I reaksjonen vist i oppgave 2.5, hvilke(n) av følgende utsagnene på svararket beskriver funksjonen til CsF?

4.0pt

- pK_a -verdien til HF og β -ketoesteren **6** i dimetylsulfoksid (DMSO) er henholdsvis cirka 15 og 14.

Diazapyronderivatet **8** er en nyttig reaktant i forbindelse med syntesen av en lang rekke forskjellige sykliske karbonskjeletter. Dets dannelse fra fenylglykossyre (**7**) og dets bruk i to forskjellige reaksjoner er beskrevet under.

- **Q** og **T** er gasser under normale betingelser.
- **O** og **P** er konstitusjonelle isomerer.
- **Q** har ikke noe signal i sitt IR spektrum.
- Oppvarming av 1 mol av **R** ved 85 °C gir 1 mol av det reaktive mellomproduktet **S**.
- Reaksjonen mellom **8** og to ekvivalenter av **S** gir **U**, **Q** og **T**.

**Merknad:**

equiv= ekvivalent

cat= katalysator

2.7 **Bestem** strukturene til **M–U**.

28.0pt

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

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Kun ved å ta hensyn til **A**:

- ☐ Forbindelse 1
- ☐ BaCO₃ (Syntese 1/Batch 1)
- ☐ Forbindelse 2
- ☐ BaCO₃ (Syntese 2/Batch 2)

Kun ved å ta hensyn 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 trifluorometansulfonat (O_3SCF_3) på **5**.
- ☐ F^- angriper $-\text{SiMe}_3$ på **5**.
- ☐ F^- fungerer som en base for å deprotonere **6**.
- ☐ F^- fungerer som en nukleofil og angriper estergruppen på **6**.



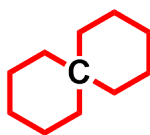
2.7 (28.0 pt)

M	N
O og P	Q
R	S
T	U



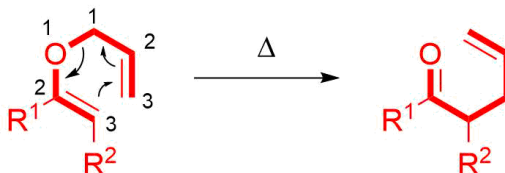
(±)-Coerulescin

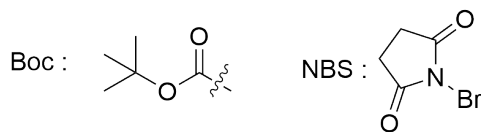
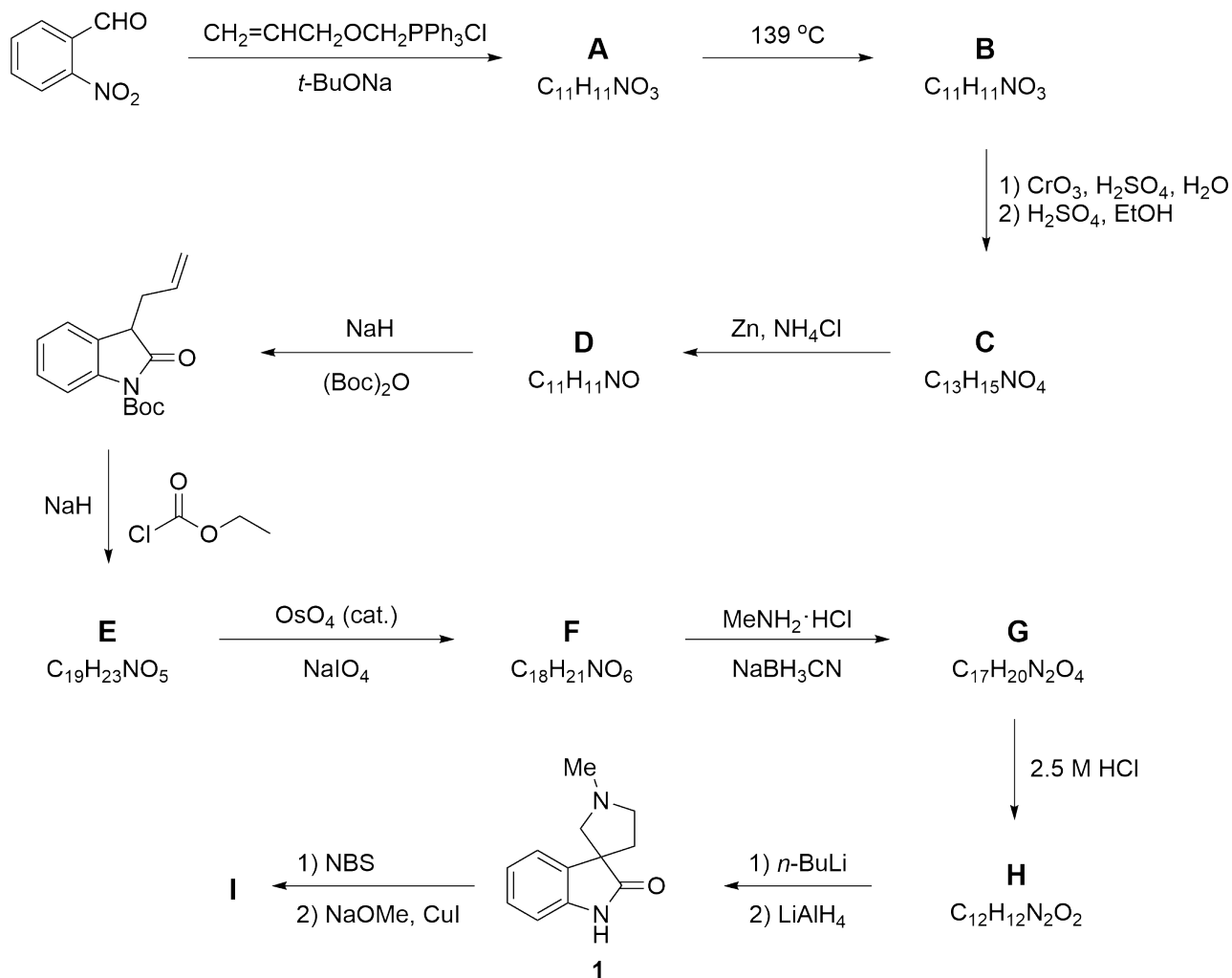
Et "spiromolekyl" er en organisk forbindelse bestående av ringer som er linket sammen via et felles atom ("spiroatomet") som vist under med karbonatom i fet skrift. Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] ring systemet utgjør skillet i mange cytostatiske alkaloider og ikke-naturlig forekomne forbindelser. Coerulescin (**1**) og horsfilin er de mest enkle prototyper av denne undergruppen som viser forskjellig biologisk aktivitet og som kan syntetiseres som vist under.



Claisen-omleiring, som er en [3,3]-sigmatropisk omleiring, er en kraftfull karbon-karbon-bindingsdannelsesreaksjon hvor allyl-vinyl-eter blir termisk omdannet til en umettet karbonylforbindelse som vist i skjemaet under. Når forbindelse **A** varmes opp så gjennomgår den Claisen omleiring og gir karbonylforbindelsen **B**.

I hele denne oppgaven kan svarene gis uten noen stereokjemiske detaljer.







3.1 **Tegn** strukturene til **A** og **B**.

8.0pt

- **A** er en uadskillelig blanding av *cis/trans* isomerer.
- **B** har IR absorpsjon ved 1726 cm^{-1} .

3.2 **Tegn** strukturene til **C**, **D**, **E** og **F**.

16.0pt

- **D-F** har en bisyklisk struktur.

3.3 **Velg** den korrekte reaksjonsrekkefølgen for omdannelsen av **F** til **G**.

4.0pt

3.4 **Tegn** strukturene til **G** og **H** (begge spiro forbindelsene).

8.0pt

3.5 **Tegn** strukturen til mellomproduktet som dannes ved behandling med *n*-BuLi i trinn **H** → **coerulescin (1)**.

5.0pt

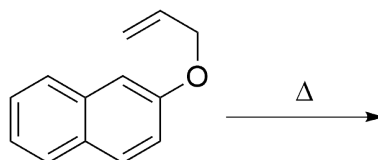
Coerulescin (1), gir - når det behandles med *N*-bromosuccinimid (NBS) - et bromderivat som ved oppvarming med natriummetoksid under tilstedeværelse av kobber(I)jodid gir **horsfilin (I)** i 60% utbytte.

3.6 **Velg** den korrekte strukturen av forbindelse **I** som er i overenstemmelse med følgende utvalgte $^1\text{H-NMR}$ 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 allyl-eteren av 2 naphthol varmes starter en sigmatropisk omleiring. **Skriv ned** strukturen av hovedprodukter som isoleres fra reaksjonen.

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, deretter reduksjon, deretter amidering
- ☐ Amidering, deretter imindannelse, deretter reduksjon
- ☐ Reduksjon, deretter amidering, deretter imindannelse

3.4 (8.0 pt)

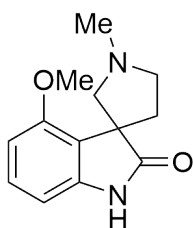
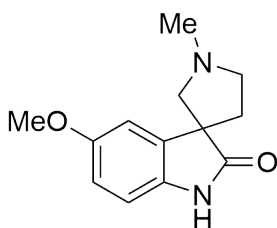
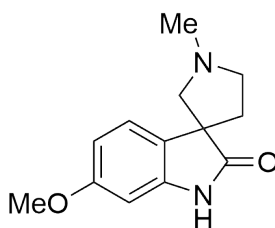
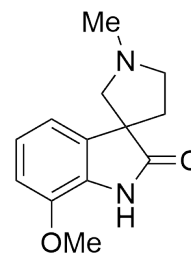
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

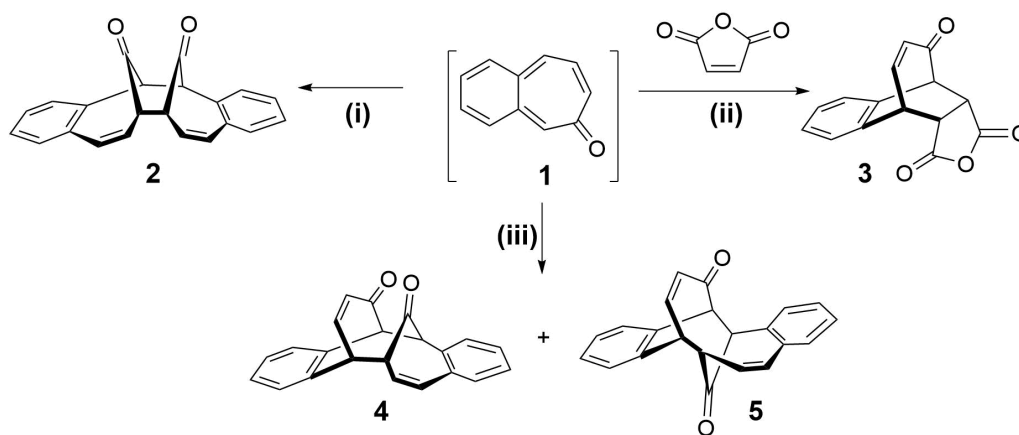
☐☐☐☐

3.7 (5.0 pt)



Symmetri teller!

Det er mange reaksjoner i organisk kjemi som skjer via sykliske overgangstilstander, og disse karakteriseres som perisykliske reaksjoner. Woodward–Hoffmann reglene (utviklet av Robert B. Woodward og Roald Hoffmann) brukes til å forutsi/forstå stereokjemi og aktiveringsenergier til perisykliske reaksjoner.



Woodward–Hoffmann reglene				
	Elektrosykliske reaksjoener		Sykloaddisjoner	
Antall elektroner	Termisk (Δ)	Fotokjemisk ($h\nu$)	Termisk (Δ)	Fotokjemisk ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Konrotatorisk (con)	Disrotatorisk (dis)	Ikke foretrukket	Foretrukket
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatorisk (dis)	Konrotatorisk (con)	Foretrukket	Ikke foretrukket

4.1 Fyll ut tabellen for reaksjonene (i)–(iii) eller produktene 2–5:

12.0pt

Det er tre mulige isomere av benzotropon. Selvom to av benzotropon isomerene har blitt isolert, så har ikke 3,4-benzotropon (**1**) blitt isolert. Den manglende stabiliteten skyldes o-quinoidal strukturen av **1** fordi den har ikke et sekstet-elektronsystem i benzenringen.

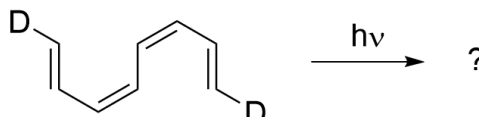
4.2 Tegn strukturer av de stabile benzotropon isomerene **A** (med 6 signaler i sitt ^{13}C -NMR) og **B** (med 11 signaler i sitt ^{13}C -NMR). 6.0pt



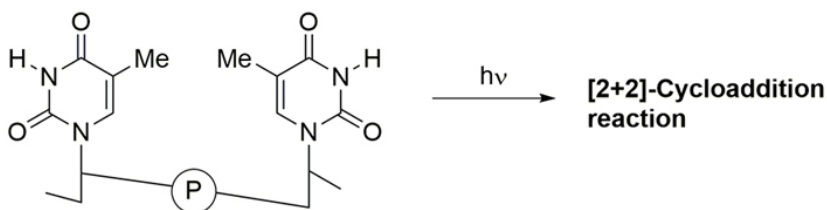
Q4-2

Norwegian Bokmål (Norway)

- 4.3** Når følgende tetraen reagerer fotokjemisk kan det dannes symmetri-tillatt(e) produkt(er) med tre forskjellige ringstørrelser i henhold til Woodward-Hoffmann reglene. **Kryss av** for det rette svaret i hver av radene i svararket. 6.0pt

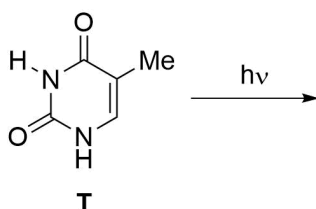


Prof. Dr. Aziz Sancar



Nobelprisen i kjemi i 2015 ble delt mellom den tyrkiske forskeren Aziz Sancar, den svenske forskeren Tomas Lindahl og den amerikanske forskeren Paul Modrich for deres "mekanistiske studier af DNA-reparasjon". Pyrimidinbaser som finnes i DNA, kan gjennomgå en fotokjemisk **[2+2]-sykloaddisjon** (se figuren over) med UV-lys. Når UV lyset treffer en persons hud kan det da ødelegge DNA og i ytterste konsekvens føre til hudkreft. Forskingen utført av professor Aziz Sancar og hans gruppe fokuserte på DNA reparasjonsmekanismen bak denne typen skader.

Tymin (**T**) er en av nukleotidbasene som kan gjennomgå en slik fotokjemisk reaksjon med UV lys. La oss anta at vi har en løsning med fritt tymin som ble utsatt for UV bestråling.

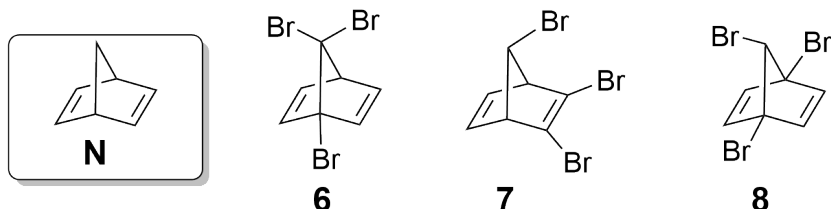


- 4.4** Ved å ta hensyn til stereokjemi, **tegn** strukturene til **alle mulige produkter** for denne reaksjonen mellom to frie tymin (**T**) molekyler. **Sett ring rundt** forbindelsen(e) som er kirale. Å tegne kun den ene enantiomeren av et enantiomerpar er nok. Merk at kun C=C bindinger deltar i denne reaksjonen. 16.0pt

Et bredt spekter av halogenerte derivater av norbornadien (**N**) er kjent i litteraturen. Tribromonorbornadien ($C_7H_5Br_3$) har seks akirale (meso) isomerer. Tre av disse isomerene (**6**, **7** og **8**) er vist



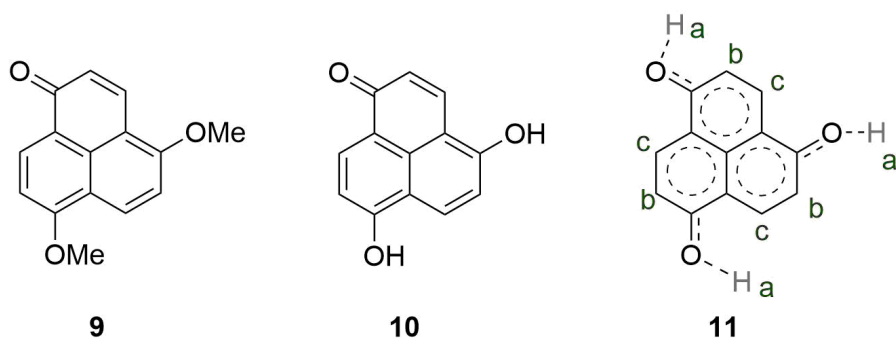
under.



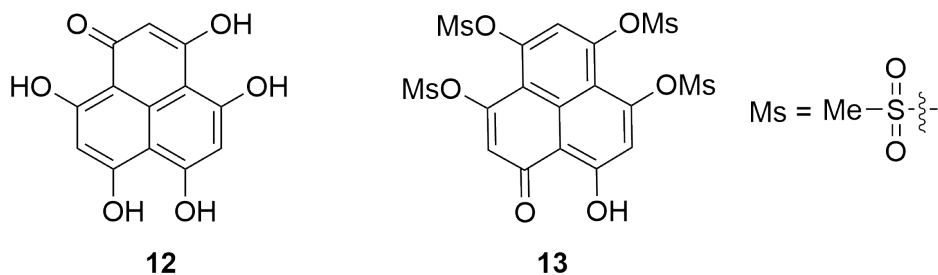
4.5 Hvor mange signaler forventer du ut fra ^{13}C -NMR spektrene av isomerene **6**, **7** og **8**? **Fyll ut** følgende svarbokser. 9.0pt

4.6 **Tegn** strukturene til de resterende akirale (meso) tribromo-norbornadien ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) akiral (meso) isomerene (**C**, **D** og **E**) i tillegg til **6–8** over de gitte figurene i svarboksene. 9.0pt

NMR spektrene til eter **9** er komplekst. To MeO-grupper er forskjellige såvel som alle hydrogenatomene på ringene. Til gjengjeld har difenol **10** et veldig enkelt NMR spektrum og det er kun tre typer protoner (markert som a, b og c). Et fornuftig gjennomsnittlig forslag til struktur som tar hensyn til alle resonansstrukturene og symmetrien er vist i **11**.



4.7 Hvor mange signaler forventer du fra ^{13}C - og ^1H -NMR spektrene til **12** og **13**? 8.0pt





Symmetri teller!

4.1 (12.0 pt)

Reaksjon	Produkt	[? + ?] sykloaddisjon	Δ eller $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

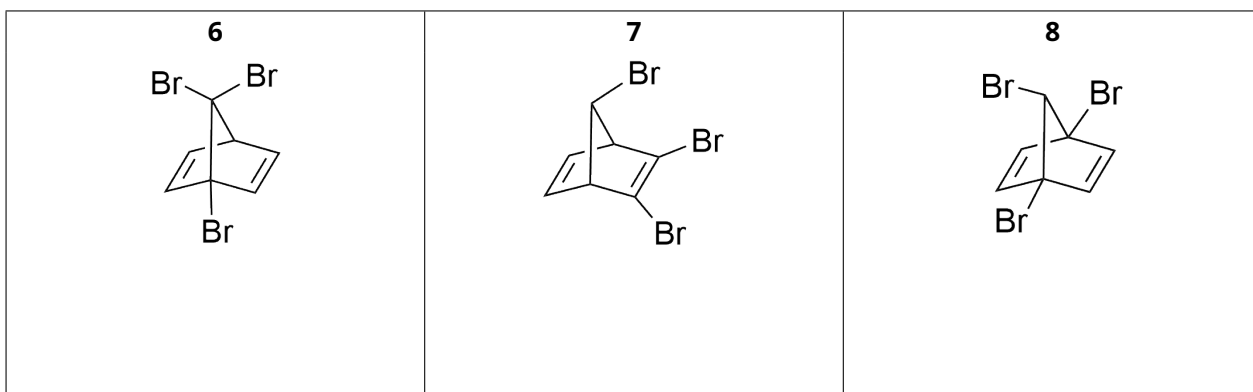
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

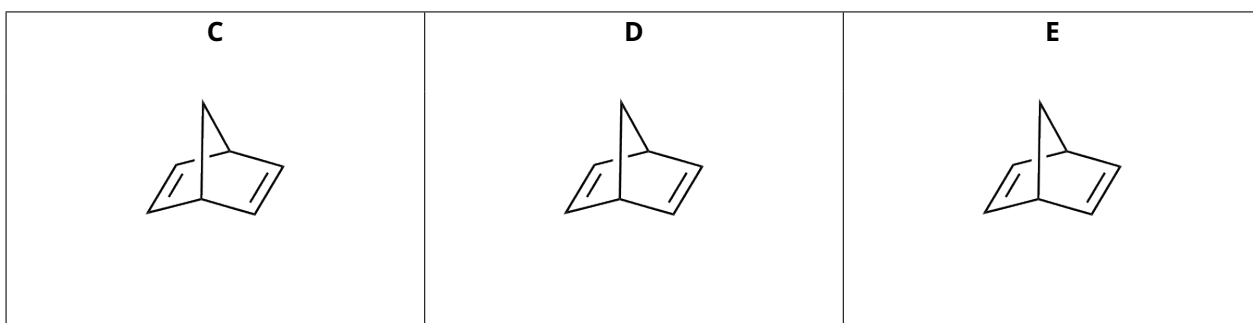
4.4 (16.0 pt)



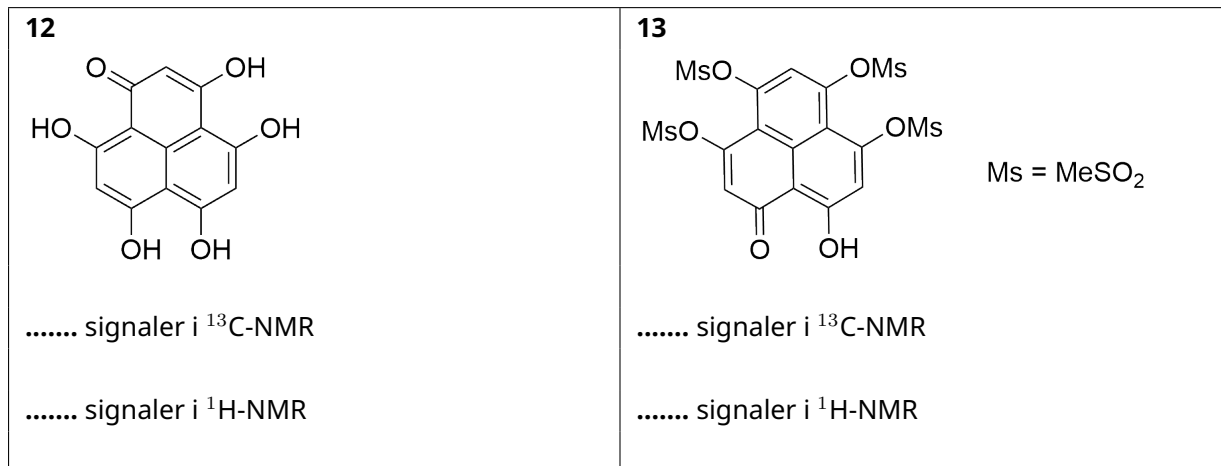
4.5 (9.0 pt)



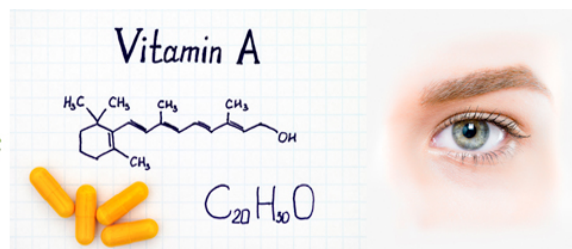
4.6 (9.0 pt)



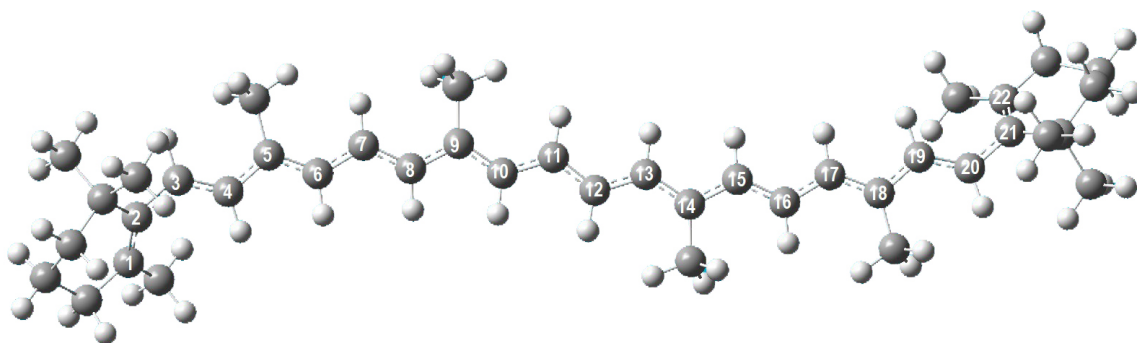
4.7 (8.0 pt)



Del



β -Karoten består blant annet av en 22 karbonatomer lang konjugert kjede. Kjeden er et π -system med annenhver enkelt- og dobbeltbinding. Bølgelengden med størst absorpsjon (λ_{max}) ble målt til 455 nm. Vi kan anta at alle bindingene mellom C_1 og C_{22} er konjugerte. Det er 22 π -elektroner i molekylet (Figur 1).



Vi gjør følgende grove antagelse: Elektronene i $C2p_z$ -orbitalene (som står normalt på molekylplanet) beveger seg over hele molekylet uten å interagere med hverandre. De er som frie partikler som beveger seg langs x-aksen til molekylet i en dimensjon. Disse egenskapene gjør det mulig å beskrive π -elektronene med den enkleste modellen: **Partikkel i en-dimensjonal boks**-modellen.



Q5-2

Norwegian Bokmål (Norway)

Bølgefunksjonen og de kvantiserte energinivåene til et elektron som beveger seg i en endimensjonal boks med vegger som har uendelig potensial er gitt under:

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

der n er kvantetallet, $n=1,2,3,4,\dots, \infty$, og L lengden til boksen.

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

I to dimensjoner er bølgefunksjonen til de frie partiklene et produkt av en-dimensjonale bølgefunksjoner. Energien er summen av de en-dimensjonale energiene. Energinivåene i en to-dimensjonal rektangulær boks er gitt under:

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

der n_x, n_y er kvantetall (positive heltall). L_x og L_y er dimensjonene i boksen i 2D-modellen (positive tall).

5.1 Hvilke to av setningene under er rett? Kryss av en boks.

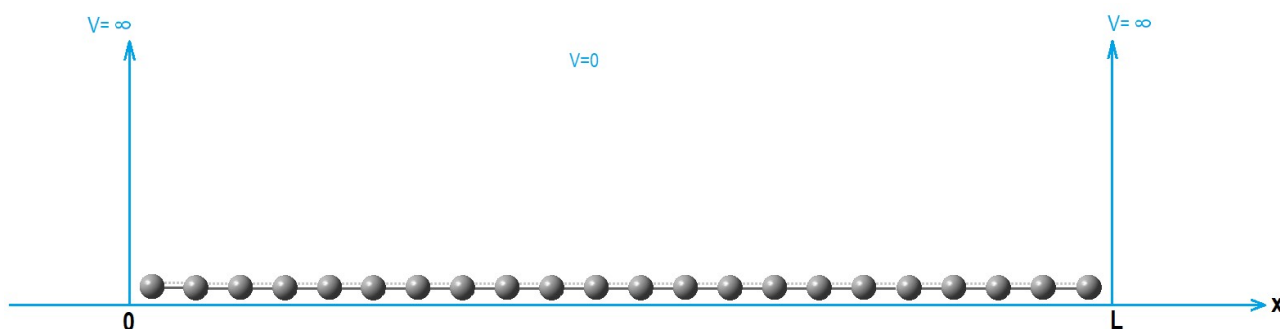
13.0pt

β -karoten har oransje farge fordi:

- i) det absorberer lys i den synlige delen av det elektromagnetiske spekteret.
- ii) HOMO $\rightarrow$ LUMO-overgangen skjer ved absorpsjon av IR-fotoner.
- iii) energiforskjellen mellom det 22. og 23. energinivået er likt energien til IR-fotoner ved den oransje bølglengden.
- iv) det absorberer grønt/blått lys og sender ut rød/gul farge.
- v) det absorberer i UV-Vis-regionen fordi molekylet ikke har noe dipolmoment.

Selv om det er veldig urealistisk, så antar vi at det konjugerte segmentet av molekylet er lineært slik at vi kan bruke den en-dimensjonale modellen (se Figur 2). I dette tilfellet så kan vi anslå lengden til boksen til å være $L = 1,40 \cdot n_C$ (gitt i Å), der n_C er antall karbonatomer i det konjugerte segmentet.

Bruk denne informasjonen til å løse 5.2 til 5.6



Figur 2. Skjematisk representasjon av det konjugerte linjestykket av karbonatomer i β -karoten i en en-dimensjonal boks med lengde L .

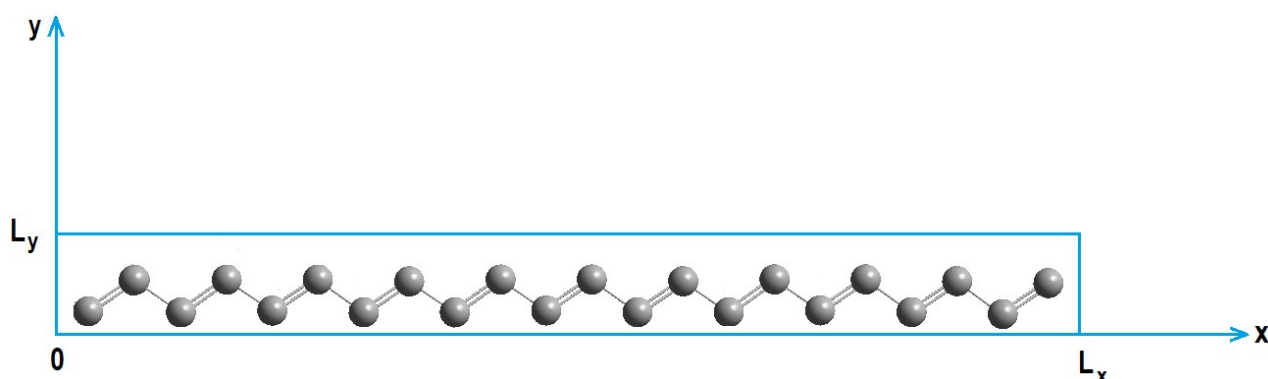


Q5-3

Norwegian Bokmål (Norway)

5.2	Regn ut energiene (i J) til de to laveste energinivåene.	13.0pt
5.3	Tegn bølgefunksjonen til de to laveste energinivåene med rett merking av x-aksen.	15.0pt
5.4	Tegn et energinivådiagram opp til $n=4$ med riktig relativ avstand mellom nivåene.	8.0pt
5.5	Hva er den totale π -energien (i J) til molekylet?	12.0pt
5.6	Regn ut bølgelenden (i nm) til energiforskjellen mellom det laveste okkuperte og det høyeste uokkuperte energinivået.	10.0pt

Bruk partikkel i to-dimensjonal boks-modellen til å løse oppgave 5.7-5.8.



Figur 3. Skjematisk representasjon av de konjugerte karbonatomene i β -karoten i en to-dimensjonal boks.

Anta at det konjugerte segmentet er satt sammen av karbonatomer som er trans for hverandre. Bevegelsen til elektronene observeres i en boks med dimensjonene $L_x = 26,0 \text{ \AA}$ og $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (Figur 3).

5.7	Regn ut energiene (i J) til det høyeste okkuperte og det laveste uokkuperte energinivået og bølgelengden (i nm) som tilsvarer overgangen mellom disse.	17.0pt
5.8	Hva må verdien til L_x være (i $\text{\AA}$) for at molekylet skal absorbere lys ved den eksperimentelle verdien λ_{max} ? Vi holder L_y konstant på $3,0 \text{ \AA}$. (anta at kvantetallene er de samme som i oppgave 5.7).	12.0pt



Konya, Gulrot, Beta-karoten, Vitamin-A, immunforsvar, 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)

Utrekning:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

utregning:

5.7 (17.0 pt)

utregning:



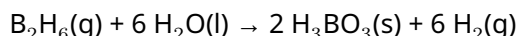
5.8 (12.0 pt)



Termodynamikk gjennom en interstellar reise

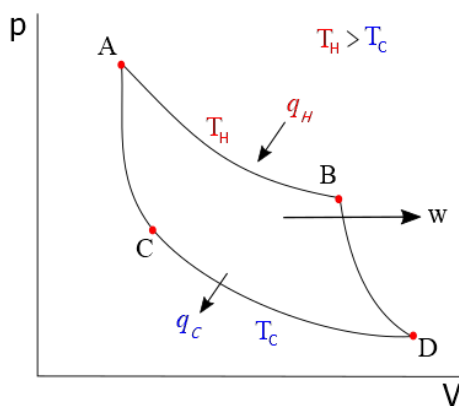
Del 1

I et hypotetisk univers skjer følgende reaksjon med en ukjent mengde diboran:



Anta vi i dette universet kan sublimerer alt $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ man får ut av reaksjonen ved 300 K. Den nødvendige energien for sublimeringen fikk man fra **en syklus** av en ideel varmemotor der et mol monoatomisk ideel gass gjennomgår syklusen beskrevet i pV-diagrammet under:

- A → B; isothermal reversibel ekspansjon som får 250 J ved varmeoverføring (q_H) ved 1000 K (T_H) fra en varmekilde.
- B → D; reversibel adiabatisk ekspansjon.
- D → C; isothermal reversibel kompresjon ved 300 K (T_C) der noe varme blir overført (q_C) til et kjøleelement (cold sink).
- C → A; reversibel adiabatisk kompresjon.

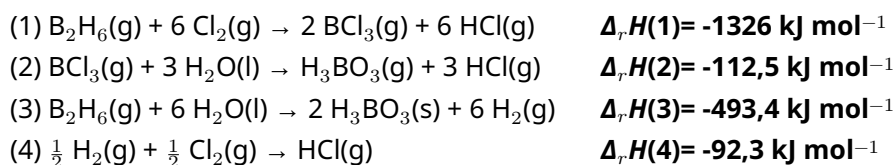


Etter varmeoverføringer blir den gjenværende energien overført som arbeid (w). I tillegg er forholdet mellom q_H og q_C relatert til T_C og T_H som i likningen under:

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

Effektiviteten til en syklus kan man finne ved å dele arbeidet utført per syklus (w) på varmen absorbert i syklusen (q_H).

Du kan bruke entalpiene til reaksjonene ved 300 K, som er gitt under.



6.1 Regn ut den molare sublimeringsentalpien (i kJ mol^{-1}) til H_3BO_3 ved 300 K. 5.0pt

6.2 Regn ut $\Delta_r U$ (den indre energien) i kJ mol^{-1} ved 300K for reaksjon (2) og (4) over (anta at alle gasser oppfører seg som ideelle gasser i alle reaksjonene). 12.0pt

6.3 Regn ut mengden arbeid som blir produsert av varmemotoren ($|w|$) i J og mengden varme som blir absorbert av kjøleelementet ($|q_C|$) i J. 6.0pt

6.4 Regn ut effektiviteten til varmemotoren beskrevet over. 3.0pt

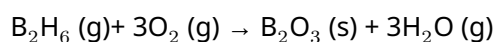
6.5 Regn ut entropiendringen (ΔS) for prosessene $A \rightarrow B$ og $D \rightarrow C$ i varmemotoren (i J K^{-1}). 6.0pt

6.6 Regn ut endringen i Gibbsenergien (ΔG) i J for prosessene $A \rightarrow B$ og $D \rightarrow C$ i varmemotoren 6.0pt

6.7 Regn ut forholdet mellom trykkene på punkt A og B i syklusen (standard trykk: 1 bar). 5.0pt

6.8 Regn ut mengden $\text{H}_2(\text{g})$ i mol produsert per syklus i følge reaksjonen i starten av oppgaven. 3.0pt

Del 2



Forbrenning av diboran har blitt gjort i en 100 L forseglet beholder ved ulike temperaturer. Man har observert likevektstilstanden til systemet.

	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 til $\text{O}_2(\text{g})$ ble stabilisert til 1 bar og holdt konstant ved alle tilstander. I det hypotetiske



universet er følgende antagelser rett:

- $\Delta_r S^\circ$ and $\Delta_r H^\circ$ forandres ikke ved temperaturendring
- Standard molar entalpi (S°) for $B_2O_3(s)$ endres ikke med endret trykk
- Alle gasser oppfører seg som ideelle gasser
- Alle stoffer holder seg i samme fase uten videre dekomponering ved alle temperaturer.

6.9	Regn ut K_p (likevektskonstant basert på trykk) ved 8930 K og 9005 K.	8.0pt
6.10	Regn ut $\Delta_r G^\circ$ for reaksjonen i kJ mol^{-1} ved 8930 K og 9005 K. (Hvis du ikke kom fram til noen verdi for K_p , kan du bruke $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$)	6.0pt
6.11	Regn ut $\Delta_r G^\circ$ (i kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (i kJ mol^{-1}), og $\Delta_r S^\circ$ (i $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) for forbrenningsreaksjonen ved 298 K. (Hvis du ikke kom fram til noen verdi for K_p , kan du bruke $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$)	6.0pt
6.12	Kryss av for riktig svar om reaksjonen er gunstig eller ikke ved gitt T gitt under ved standardtrykk (1 bar).	8.0pt
6.13	Regn ut $\Delta_f H$ (i kJ mol^{-1}) og S° (i $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) for $H_2O(g)$ ved å bruke verdiene i tabellen under. ($\Delta_f H$ = dannelsesentalpi, S° = standard entropi) (Hvis du ikke kom fram til noen verdi for $\Delta_r H^\circ$ og $\Delta_r S^\circ$ for forbrenningen, kan du bruke $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	6.0pt

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



Termodynamikk gjennom en interstellar reise

6.1 (5.0 pt)

Vis utregningen din:

6.2 (12.0 pt)

Vis utregningen din

6.3 (6.0 pt)

Vis utregningen din



6.4 (3.0 pt)

Vis utregningen din

6.5 (6.0 pt)

Vis utregningen din

6.6 (6.0 pt)

Vis utregningen din



6.7 (5.0 pt)

Vis utregningen din

6.8 (3.0 pt)

Vis utregningen din



6.9 (8.0 pt)

Vis utregningen din



6.10 (6.0 pt)

Vis utregningen din

6.11 (6.0 pt)

Vis utregningen din

**6.12** (8.0 pt)

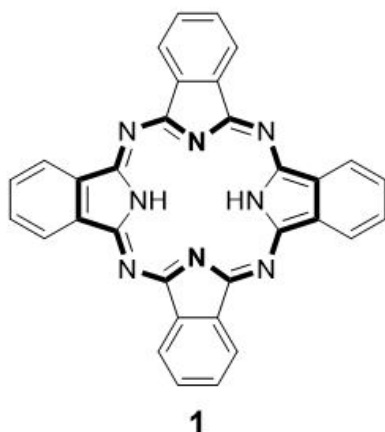
	Gunstig	Ugunstig
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Vis utregningen din



Ftalocyaniner

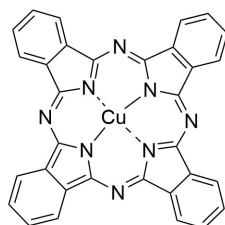


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

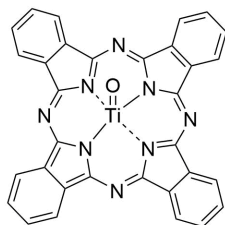
Begrepet ftalocyanin (Pc, eng.: phthalocyanine) kommer fra gresk "nafta", som betyr steinolje, og "cyanine", som betyr mørkeblått. Den tyrkiske vitenskapsmannen Özer Bekaroğlu regnes som en pioner inne Pc-kjemi i Tyrkia.

Metallfritt ftalocyanin (**1**, H_2Pc) er en stor plan makrosyklisk forbindelse med formelen $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

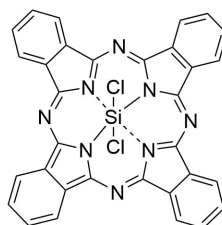
7.1 Hvor mange π -elektroner er det i den uthevede (bold) delen av molekylet H_2Pc (**1** i figuren over)? 4.0pt



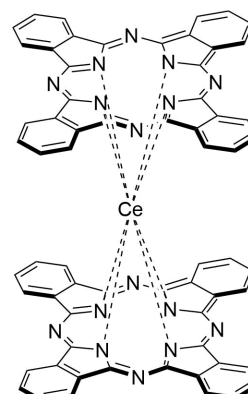
CuPc
2



TiOPc
3



SiCl₂Pc
4



Ce(Pc)₂
5



Pc-er med en eller to metallioner kalles metallo-ftalocyaniner (MPc-er). De har ulike geometri, som vist i figuren over.

7.2 **Fullfør** tabellen på svararket ditt ved å bestemme koordinasjonstallet til sentralatomet (ionet) i forbindelse **2-5**. 8.0pt

7.3 **Fullfør** tabellen på svararket ditt ved å bestemme oksidasjonstallet til hvert metallion (Cu, Ti og Ce) i **2, 3 og 5**. 6.0pt

7.4 **Fullfør** tabellen på svararket ditt ved å bestemme geometrien til forbindelse **2-5**. 8.0pt

7.5 **Fullfør** tabellen på svararket ditt ved å bestemme de magnetiske egenskapene til forbindelse **2-5**. 8.0pt

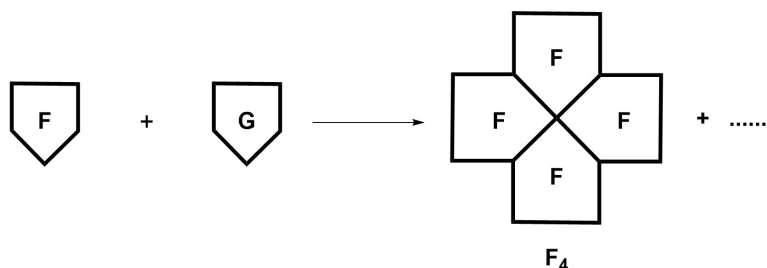
- Bruk bokstaven "**p**" for paramagnetisk og "**d**" for diamagnetisk.

7.6 **Skriv** ned grunntilstanden til silisiumionet (Si) i forbindelse **4** og finn alle kvantetall for 2p-elektronene i grunntilstanden. 14.0pt

Metallfritt ftalocyanin (**1**, H_2Pc) dannes ofte gjennom syklotetrameriseringen av ftalonitriler. Pc-er med ulike substituenten kalles asymmetriske og kan framstilles ved statistisk cyclisering av to ulike ftalonitriler. Denne metoden har ingen selektivitet og produktet vil være en blanding av alle mulige isomerer.

7.7 **Tegn** alle mulige produkt av den statistiske sykliseringen av **F** og **G**. Hvis det er stereoisomerer kan du kalle de *cis*- og *trans*- 19.0pt

- **F** og **G** representerer to ulike symmetriske ftalonitriler.
- Et av produktene, **F₄** er gitt under.
- Tegn alle de andre produktene på samme måte som formatet vist i **F₄**.



Pc-er brukes i fotodynamisk terapi (PDT) som fotosensibilisatorer. Disse kan behandle kreft på grunn av den sterke absorbansen i synlig lys-området og den store molare absorpsjonskoeffisienten. PDT består av tre essensielle komponenter: **fotosensibilisatorer**, lys og oksygen. Ingen av disse er i seg selv giftige, men sammen starter de en fotokjemisk reaksjon som genererer det cytotoxiske singletoksygen (1O_2), som kan ødelegge kreftceller.



Q7-3

Norwegian Bokmål (Norway)

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

- Multiplisiteten til et energinivå er gitt ved $2S+1$
- Hvis spinnet til de to elektronene er paralelle ($\uparrow\uparrow$) er $S = 1$, hvis de er antiparalelle ($\uparrow\downarrow$) er $S = 0$.

7.8 **Tegn** molekylorbitaldiagrammet (MO-diagrammet) til det laveste energinivået til singlettoksygen ($^1\text{O}_2$) og regn ut bindingsorden. 12.0pt

- Det er ingen uparede elektroner i denne tilstanden!

7.9 Hvis bølgelengden til lyset som trengs for å eksitere triplettoksygen til singlettoksygen er 1270 nm, **regn ut** energien (i kJ per mol) som trengs i denne omdanningen. 6.0pt



Ftalocyanniner

7.1 (4.0 pt)

Antall π -elektroner i et H_2Pc -molekyl:

7.2 (8.0 pt)

Sentralion	Kobberion	Titanion	Silisiumion	Ceriumion
Koordinasjonstall				

7.3 (6.0 pt)

Metall i forbindelse	2	3	5
Oksidasjonstall			

7.4 (8.0 pt)

Geometri	Forbindelse
Oktaedrisk	
Kvadratisk prisme (square prism)	
Kvadratisk pyramidal (square pyramidal)	
Plankvadratisk	



7.7 (19.0 pt)

Produkter:



7.8 (12.0 pt)

MO-diagram:

Bindingsorden:

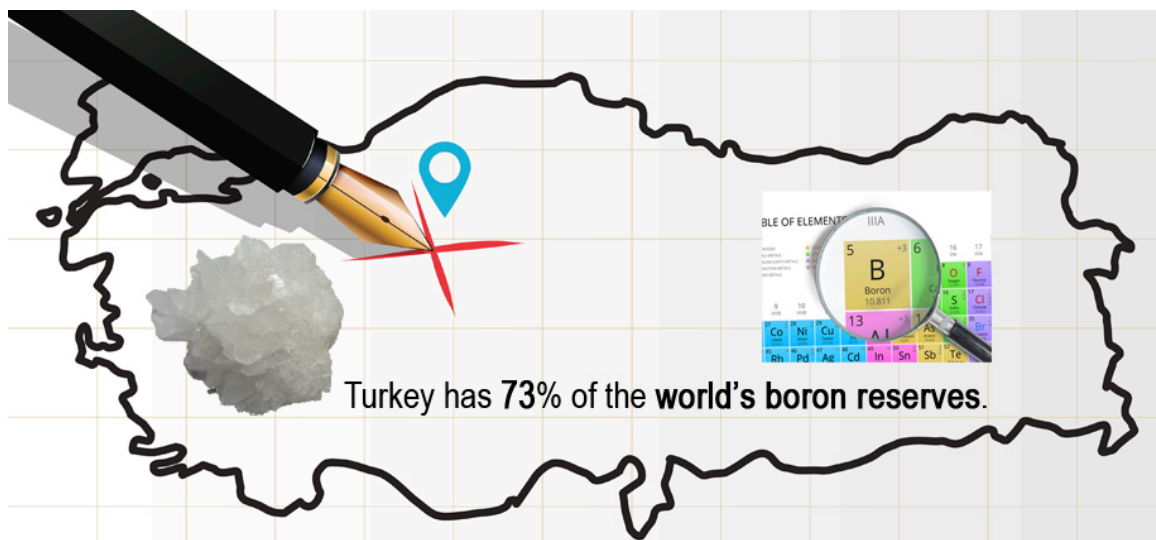
7.9 (6.0 pt)

Vis utregninga di:

Energi = kJ/mol



Borforbindelser og hydrogenlagring



Natrium borhydrid (NaBH_4) og ammoniakk-boran (BNH_6) er de mest studerte forbindelsene til bruk i hydrogenlagring. I denne oppgaven vil du utforske kjemien til bor og bruken av borforbindelser som hydrogenlagringsmaterialer.

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) der et bormineral som produseres av ETI Minig Company i Tyrkia. Man kan syntetisere NaBH_4 gjennom reduksjon av vannfri boraks ved 700°C med natriummetall under høyt trykk av hydrogen-gass i nærvær av silisium dioksid (silika). Dette er Bayer-prosessen. I denne prosessen vil alt hydrogen bli lagret i form av NaBH_4 .

Man kan syntetisere ammoniakk-boran (BNH_6) gjennom reaksjonen mellom NaBH_4 og ammoniumsulfat i vannfri tetrahydrofuran (THF) ved 40°C . (**Hint:** Syntesen av BNH_6 må utføres på et sted med godt avtrekk da det dannes brennbar gass som biprodukt). Mens NaBH_4 er en ionisk forbindelse, er ammoniakk-boran et Lewis syre-base-par.

8.1 Skriv en balansert reaksjonslikning for syntesen av NaBH_4 fra vannfri boraks. 3.0pt

8.2 Skriv balansert reaksjonslikning for syntesen av ammoniakk-boran fra NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Tegn de molekylære geometriene til BH_4^- -ionet og BNH_6 -molekylet. 4.0pt

8.4 Regn ut masseprosenten av hydrogen i NaBH_4 og BNH_6 (wt%). 4.0pt

Hydrogenet i begge forbindelsene kan bli frigjort ved romtemperatur gjennom solvolysereaksjoner der en passende katalysator er til stede. Ved hydrolyse av 1 mol NaBH_4 blir det frigjort 4 mol hydrogen-gass. Ved hydrolyse av 1 mol BNH_6 blir det frigjort 3 mol hydrogen-gass. I begge reaksjonene dannes metaborat-anionet som inneholder B-O-bindinger.



8.5 **Skriv** balanserte reaksjonslikninger for hydrolyse av NaBH_4 og BNH_6 4.0pt

En av de enkleste dibor-forbindelsene er dibor trioksid (B_2O_3). Høyere borater kan også framstilles, som f.eks. det sykliske ionet $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ som inneholder B-O-bindinger. Siden B_2O_3 er en sur forbindelse kan det enkelt reagere med vann og lage borsyre (H_3BO_3).

Gjennom en reaksjon mellom B_2O_3 og ammoniakk ved høy temperatur og trykk kan vi framstille det to-dimensjonale materialet bornitrid. Materialet er bygd opp som grafitt med annenhvert B- og N-atom.

8.6 **Skriv** balanserte reaksjonslikninger for syntesene av borsyre og bornitrid. 4.0pt

8.7 **Tegn** molekylstrukturen til $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, borsyre og et enkelt lag med bornitrid som **inneholder** minst 10 boratomer. 6.0pt

B-H-forbindelser kalles boraner og er en viktig klasse med borforbindelser. Det enkleste stabile boranet er diboran B_2H_6 og fra dette kan man framstille høyere boraner (med flere boratomer) gjennom pyrolyse. Man kan fremstille diboran gjennom metatase av et borhalid og en hydridkilde.

8.8 **Skriv** balansert reaksjonslikning for syntese av diboran fra BF_3 og LiBH_4 . **Hint:** Begge produktene inneholder borforbindelser. 3.0pt

8.9 **Tegn** molekylgeometrien til diboranmolekylet. **Hint:** Det er ingen B-B-bindinger i molekylet. 2.0pt

BH_3 er et ustabilt og veldig reaktivt molekyl. Derfor er det ikke mulig å isolere det ved normale omstendigheter. Det kan derimot bli stabilisert ved å reagere boran med karbonmonoksid slik at det danner borankarbonyl (BH_3CO). Fremstillingen av BH_3CO spiller en viktig rolle i utforskningen av borankjemi siden den indikerer at boran faktisk eksisterer.

8.10 **Skisser** Lewis-strukturen (med prikker) til BH_3CO og vis de formelle ladningene. 3.0pt

8.11 Hvilken av de følgende setningene er korrekt om C-O-bindingen i CO-molekylet bundet til BH_3 ? **Kryss av** i rett boks. 2.0pt

Borazin er bygd opp av enkelt og dobbeltbundne sykliske B-N-enheter og med hydrogen festet på atomene. Molekylet har molekylformel $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ og er isostrukturelt med benzen. En kan framstille borazin gjennom en to-stegs syntese. Først blir det symmetrisk substituerte klorderivatet ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) dannet gjennom reaksjon mellom ammoniumklorid og bor triklorid. Deretter reduseres $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ med LiBH_4 i THF.

8.12 **Skriv** balanserte reaksjonslikninger for to-stegssyntesen av borazin der vi starter med ammoniumklorid i THF (tetrahydrofuran). **Hint:** THF stabiliserer et av produktene ved å danne et lewis syre-base-par. 4.0pt



- 8.13 Tegn** molekylstrukturen til borazin og det symetrisk trisubstituerte klor-derivatet. 4.0pt

Katalysatorer er stoffer som akselerer reaksjonshastigheten til en reaksjon ved å la reaksjonen skje gjennom en reaksjonsvei som krever mindre energi. Aktiviteten til en katalysator beskrives som regel med "turnover frequency" (TOF) som man finner ved å dele stoffmengden til produktet på tid og stoffmengen katalysator ($\text{TOF} = \text{mol produkt} / (\text{mol katalysator} \times \text{tid})$).

En typisk hydrolyse av BNH_6 ble utført med 10 mL vann, 100,0 mM BNH_6 og 5.0 mg med en CuPt/C-katalysator (nanopartikler av en CuPt-legering på suport av karbon. 8.2 wt% Pt atom). Det ble utløst 67,25 mL hydrogengass på 5 minutter.

- 8.14** Anta at den katalytiske reaksjonen skjer ved standardbetingelser (1 atm 273,15 K). **Regn ut** TOF-en (i min^{-1} ved å se på volumet av hydrogengass som ble produsert. 4.0pt

En detaljert studie ble gjort av strukturen til en legering av Cu_xPt_y (x og y indikerer prosentfaktoren av grunnstoffene i legeringen). Legeringen krysalliserer som en fcc-enhetscelle av Pt der atomene på flatene er byttet ut med Cu-atomer. Dette strukturen danner Cu_xPt_y -nanopartiklene. Med denne informasjonen, svar på de følgende spørsmålene.

- 8.15 Bestem** sammensetningen til legeringen som danner nanopartiklene ved å finne x og y i Cu_xPt_y . 2.0pt

- 8.16 Skisser** formen til enhetscellen til Cu_xPt_y som ble beskrevet over ved å vise hvor de ulike atomene sitter i cellen. 2.0pt

- 8.17** En annen legering har sammensetningen Cu_2Pt_1 . Anta at denne legeringen også krystalliserer i fcc med atomene tilfeldig plassert rundt i strukturen. Lengden på sideflaten i cella er 380 pm. **Regn ut** tettheten til denne legeringen 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)

- ☐ Bindingen blir lengre fordi det vil skje π -tilbakedonering fra BH_3 .
- ☐ Bindingen blir lengre fordi CO donerer bindende π -elektroner BH_3 .
- ☐ Bindingen blir ikke mye endret fordi CO donerer elektroner som hovedsaklig er ikke-bindende til BH_3 .
- ☐ Bindingen blir kortere fordi CO donerer π^* -elektroner (antibindende) 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)



A8-6

Norwegian Bokmål (Norway)



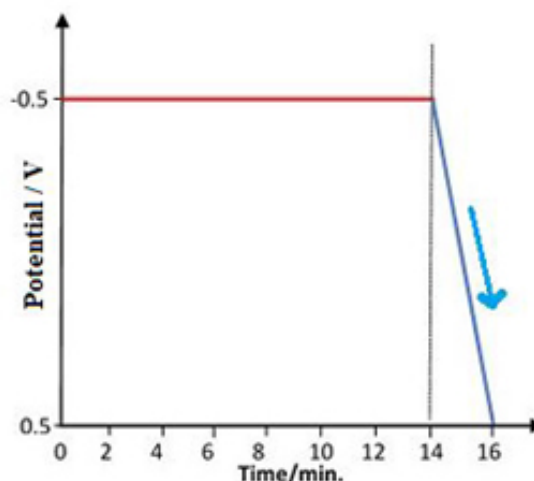
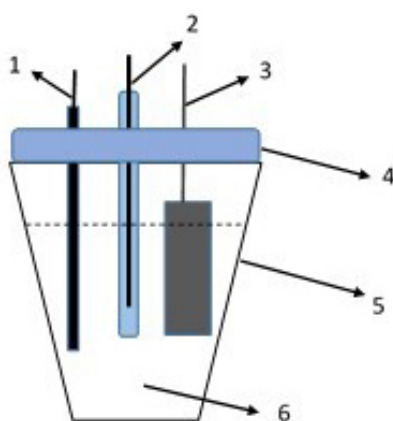
Kvantifisering av tungmetallioner

I den kvantitative analysen av tungmetallioner i et spillvannbasseng ved en fabrikk bruker en kjemiker følgende analysemetode ved 298 K:

Steg 1) Prøver på 10 mL ble tatt fra fem ulike steder i spillvannbassenget. Disse ble blandet sammen i et 100 mL begerglass og så rørt i 5 minutter.

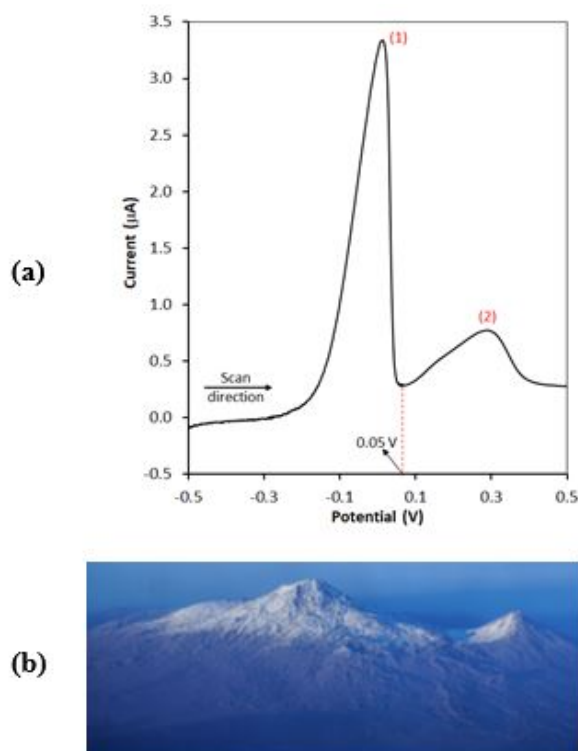
Steg 2) 10 mL av blandingen ble tatt ut og 142 mg of Na_2SO_4 ble tilsatt under røring. Dette ble så overført til en tre-elektrode-celle (se Figur 1a). I denne cella er arbeidselektroden (working electrode) av Pt-tråd, referanseelektroden er Ag/AgCl (3 M KCl), og Pt-folie er motelektroden.

Steg 3) Elektrodene ble koblet til en potensiostat og det ble satt på et konstant potensial på -0,50 V mot Ag/AgCl i 14 minutter (se den horisontale linjen i Figur 1b). Det ble antatt at 14 minutter var nok tid til å fullføre alle forventede elektrokjemiske reaksjoner.



Figur 1. a) Designet til den elektrokjemiske cella. 1) Arbeidselektrode (Pt-tråd), 2) referanseelektrode (Ag/AgCl i 3 mol/L KCl), 3) motelektrode (Pt-folie), 4) lokk, 5) elektrokjemisk celle, 6) 10 mL av prøveløsningen. **b)** Potensialet til arbeidselektroden som funksjon av tid.

Steg 4) Elektrodene ble renset med destillert vann og plassert i en ny celle med 10 mL løsning 0,1 mol/L H_2SO_4 og potensialet ble variert mellom -0,50 V og +0,50 V (som i slutten av Figur 1b). Dette kalles et sveip eller scan. Data fra forsøket er presentert som strøm som funksjon av potensial i Figur 2a. Grafen ligner utsikten mot Ararat (Ağrı Dağı), det høyeste fjellet i Tyrkia (Figur 2b).



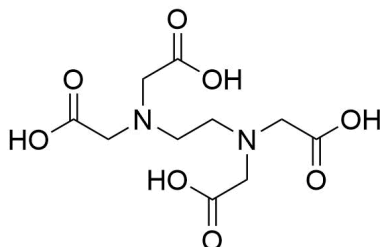
Figur 2. a) Strømvariasjon som funksjon av spenning i 0,1 mol/L H_2SO_4 etter å ha hatt elektroden ved konstant potensial 0,50 V i 10 mL spillvannsprøve (som sett i den horisontale linjen i Figur 1b). y-akse: strøm/ μA , x-akse: potensial/V mot Ag/AgCl, **b)** Utsikt mot Store og Lille Ararat.

Steg 5) Nye 10 mL av løsningen fra *Steg 1* ble tatt ut og *steg 2 og 3* ble utført igjen i den rekkefølgen. Elektrodene ble rensset og med destillert vann og plassert i en celle med 10 mL løsning 0,1 mol/L H_2SO_4 . Deretter ble potensialet på arbeidselektroden satt til 0,05 V og holdt konstant i 14 minutter. et ble antatt at 14 minutter var nok tid til å fullføre alle forventede elektrokjemiske reaksjoner.

Steg 6) Etter at steg 5 var ferdig ble løsningen som var i cella satt i en varmeovn ved 150 °C for å tørke inn til et tørt fast stoff.

Steg 7) 1 mL av etylendiamintetrakarboksytsyre (EDTA, H_4Y) (Figur 3) hadde ekvivalenspunkt ved 3,85 mg/ml BaCO_3 .

5 mL av denne EDTA-løsningen ble satt til det faste stoffet fra *steg 6* og det ble ristet sammen for å løse det opp. pH i løsningen ble justert til 10,0. Overflødig EDTA ble titrert med en standard 0.0010 mol/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ løsning og det ble observert at 95,60 mL av $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -løsningen var brukt ved endepunktet.

Figur 3. Strukturen til EDTA (H_4Y).

- I vann mettet med H_2S er konsentrasjon av $[H_2S]$ ved likevekt 0,1 M.
- $K_{sp}(NiS) = 4,0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1,0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9,6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1,3 \times 10^{-14}$

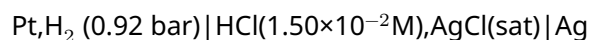
Reaksjon	E° / V (ved 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$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

9.1 Hvilket av følgende utsagn beskriver hva som skjer ved topp 1 og topp 2 i Figur 2a? Kryss av rett boks på svararket. 5.0pt

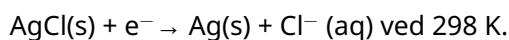
9.2 Hvis potensialet ble satt til -1,2 V i stedet for -0,5 V i steg 3 (den første delen av figur 1b), hvilken gass ville blitt dannet? Kryss av rett boks på svararket. 5.0pt

9.3 Regn ut sveiphastigheten i dataene presentert i Figur 2a i mV/s ved 298 K. 8.0pt

Potensialet til cellen under ble målt til 0,437 V.



9.4 Regn ut standard elektropotensiale (i V) for halvcella under: 16.0pt



Note: Du må vise fullstendig utregning.



Q9-4

Norwegian Bokmål (Norway)

- | | | |
|-----|--|--------|
| 9.5 | Hvilket av følgende utsagn beskriver best hovedpoenget med steg 5? Kryss av på svararket ditt. | 5.0pt |
| 9.6 | Skriv netto ioneligninger for kompleksering og tilbaketitrering i reaksjonen i steg 7. | 6.0pt |
| 9.7 | Regn ut Ni^{2+} -konsentrasjonen i spillvannet fra fabrikk. Du må vise utregning. | 25.0pt |
| 9.8 | Hvis du sender H_2S -gass inn i løsningen du får i steg 5 til du oppnår likevekt, Regn ut minimum pH-verdi for at utfelling av Ni^{2+} -ioner skal skje. Hvis du ikke fikk til oppgave 9.7 kan du bruke at konsentrasjonen av Ni^{2+} -ioner er 20 mg/L i denne oppgaven. Du må vise utregning. | 30.0pt |

**Kvntifisering av tungmetallioner****9.1** (5.0 pt)

- ☐ Topp 1: Elektrokjemisk reduksjon av Ni / Topp 2: Elektrokjemisk reduksjon av Cu
- ☐ Topp 1: Elektrokjemisk reduksjon av Cu/ Topp 2: Elektrokjemisk reduksjon av Ni
- ☐ Topp 1: Elektrokjemisk reduksjon av Ni / Topp 2: Elektrokjemisk oksidasjon av Cu
- ☐ Topp 1: Elektrokjemisk oksidasjon av Ni / Topp 2: Elektrokjemisk oksidasjon av Cu
- ☐ Topp 1: Elektrokjemisk oksidasjon av Cu/ Topp 2: Elektrokjemisk reduksjon av Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ Ingen gassutvikling.
- ☐ NO₂ dannes.
- ☐ Nitrogen dannes.
- ☐ Oksygen dannes.
- ☐ Hydrogen dannes.

9.3 (8.0 pt)

Vis utregningen din:

Sveiphastighet = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Vis utregningen din:

Standard elektrodepotensial = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Modifisering av Pt-tråd med film av Ni-Cu-legering
- ☐ Modifisering av Pt-tråd med Ni-film
- ☐ Elektrokjemisk oppslutting av både Cu og Ni fra Cu-Ni-modifisert Pt-tråd til løsningen
- ☐ Elektrokjemisk oppslutting av Cu fra Cu-Ni-modifisert Pt-tråd til løsningen
- ☐ Elektrokjemisk oppslutting av Ni fra Cu-Ni-modifisert Pt-tråd til løsningen

9.6 (6.0 pt)

Kompleksering:

Tilbaketitrering:



9.7 (25.0 pt)

Vis utregningen din:

Ni²⁺-konsentrasjon: mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Vis utregningen din:

Minimum pH-verdi: