

19^e – 29^e Juli 2018
Bratislava, SLOWAKIJE
Praag, TSJECHIË

www.50icho.eu

THEORIETOETS

Land:	
Naam (zoals in paspoort)	
Studentcode:	
Taal:	



50^e IChO 2018

International Chemistry Olympiad
SLOWAKIJE & TSJECHIË

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



Instructies

- Deze theorietoets bestaat uit 8 opgaven en beslaat in totaal 57 pagina's inclusief voorblad.
- Je mag pas beginnen met schrijven als het "**Start**" signaal is gegeven.
- Je hebt 5 uur om de theorietoets te maken.
- Alle **antwoorden en resultaten** moeten **met pen** duidelijk opgeschreven worden **in de daarvoor bestemde antwoordboxen**. Alleen met pen geschreven antwoorden worden nagekeken en beoordeeld. Antwoorden die buiten de antwoordboxen opgeschreven staan worden niet beoordeeld.
- Je krijgt 3 blaadjes kladpapier. Als je meer kladpapier nodig hebt, dan kun je daarvoor de achterzijden van de blaadjes van de theorietoets gebruiken. **Denk er aan dat je geen antwoorden buiten de daarvoor bestemde antwoordboxen mag schrijven, want die worden niet beoordeeld.**
- Het Periodiek Systeem en de kleurenkaart van zichtbaar licht zitten niet in deze theorietoets; die krijg je apart aangeleverd.
- Gebruik uitsluitend de verstrekte pen en rekenmachine.
- Op verzoek kun je de **officiële Engelse versie** van deze theorietoets ter inzage krijgen.
- Als je naar het toilet wilt of de zaal moet verlaten om wat te eten of drinken, moet je de blauwe IChO kaart opsteken. De zaalassistent komt dan naar je toe en zal je naar buiten begeleiden.
- De zaalassistent geeft aan wanneer nog 30 minuten werktijd beschikbaar is voordat het "**Stop**" signaal gegeven wordt.
- Wanneer je niet binnen een halve minuut nadat het "**Stop**" signaal gegeven is daadwerkelijk bent gestopt met werken en/of schrijven, leidt dat onherroepelijk tot je diskwalificatie van de theorietoets en score 0 voor deze toets.
- Doe de theorietoets (met antwoorden) nadat het "**Stop**" signaal gegeven is in de daarvoor bestemde examenenvelop en blijf op je plaats zitten. De zaalassistent komt naar je toe om de examenenvelop op te halen.



Fysische constanten en formules

constante van Avogadro	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
gasconstante	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
lichtsnelheid	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
constante van Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
constante van Faraday	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
standaarddruk	$p_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
atmosferische druk:	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
nulpunt van de Celcius-schaal (0 °C)	273,15 K
rustmassa elektron	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
atomaire massa eenheid (a.m.e.)	$u = 1,605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
algemene gaswet	$pV = nRT$
eerste hoofdwet van de thermodynamica	$\Delta U = q + W$
elektrisch vermogen	$P = UI$ waarin U de spanning is en I de stroomsterkte
enthalpie	$H = U + pV$
gibbs vrije energie	$G = H - TS$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
concentratiebreuk Q voor de reactie $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
entropieverandering	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ waarin q_{rev} de warmte-uitwisseling bij het reversibele proces is
warmte(uitwisseling) bij temperatuursonafhankelijke c_m :	$\Delta q = nc_m \Delta T$ waarin c_m de molaire warmtecapaciteit is
vergelijking van Van 't Hoff	$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$



bufferformule
(vergelijking van Henderson–
Hasselbalch)

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

vergelijking van Nernst–Peterson

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{OX}]}{[\text{RED}]}$$

energie van een foton

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

relatie tussen E in eV en in J

$$E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/C}$$

wet van Lambert-Beer

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

golfgetal

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

gereduceerde massa
voor een molecuul AX

$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$$

energie van een harmonische trilling

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

vergelijking van Arrhenius

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

reactiesnelheid:

nulde (0^e) orde

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

eerste (1^e) orde

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

tweede (2^e) orde

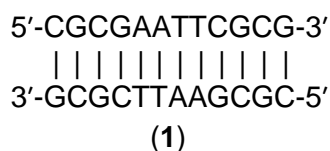
$$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$$



Opgave 1	Vraag	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Totaal
	7% van het totaal	Max. score	5	5	4	12	12	24
	Score							

Opgave 1. DNA

Palindrome sequenties zijn een interessante klasse DNA. In palindroom dubbelstrengs DNA (dsDNA) is de sequentie van de ene streng die wordt gelezen in de 5'→3' richting, gelijk aan de sequentie die wordt gelezen in de 5'→3' richting van de complementaire streng. Daardoor bestaat palindroom dsDNA uit twee identieke strengen die complementair zijn met elkaar. Een voorbeeld is het zogenoemde Drew–Dickerson dodecanucleotide (**1**):



- 1.1 Hoeveel verschillende palindrome dubbelstrengs DNA dodecanucleotiden (d.w.z. dsDNA soorten met twaalf baseparen) zijn er?

- 1.2 Hoeveel verschillende palindrome dubbelstrengs DNA undecanucleotiden (d.w.z. dsDNA soorten met elf baseparen) zijn er?



De smelttemperatuur van dsDNA, T_m is gedefinieerd als de temperatuur waarbij 50% van de oorspronkelijke hoeveelheid dubbelstrengs DNA moleculen is gedissocieerd tot enkelvoudige strengen.

- 1.3 Beschouw het Drew–Dickerson dodecanucleotide (**1**). Neem aan dat een G–C basepaar een grotere bijdrage levert aan de stabiliteit van dit dubbelstrengs DNA dan een A–T basepaar. Wat is dan de kans dat T_m toeneemt wanneer één willekeurig gekozen basepaar wordt vervangen door een G–C basepaar?

Kans =

Dan gaan we nu de thermodynamica analyseren van de vorming van dubbel-helix DNA uit enkelvoudige strengen, en hoe deze afhangt van de lengte van het DNA en van de temperatuur. De evenwichtsconstante van de associatie van enkelvoudige strengen tot dsDNA verschilt bij palindroom dsDNA en niet-palindroom dsDNA. Een oplossing van dsDNA met een beginconcentratie van $c_{\text{init}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ werd verwarmd tot T_m waarbij evenwicht werd bereikt.

- 1.4 Bereken de evenwichtsconstante van de **associatie** van enkelvoudige strengen bij T_m voor niet-palindroom DNA en voor palindroom DNA.

Niet-palindroom dsDNA

Berekening:

$K =$



Palindroom dsDNA

Berekening:

$K =$

De belangrijkste bijdragen aan de gibbs vrije energie voor de associatie van twee enkelvoudige strengen tot dsDNA werden bepaald onder bepaalde experimentele omstandigheden. Ze bedragen voor G-C baseparen in dsDNA $-6,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ en voor A-T baseparen in dsDNA $-1,30 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 1.5 Hoeveel baseparen zijn aanwezig in het **kortste** dsDNA oligonucleotide met een T_m die groter is dan 330 K? Gebruik, bij deze T_m , de volgende waarden voor de evenwichtsconstanten voor de associatie van enkelvoudige strengen tot dsDNA: $K_{np} = 1,00 \times 10^6$ voor niet-palindroom dsDNA en $K_p = 1,00 \times 10^5$ voor palindroom dsDNA. Is het kortste oligonucleotide een palindroom oligonucleotide of een niet-palindroom nucleotide?

Berekening van het aantal baseparen in niet-palindroom dsDNA:

Het vereiste aantal baseparen van het niet-palindrome dsDNA is:



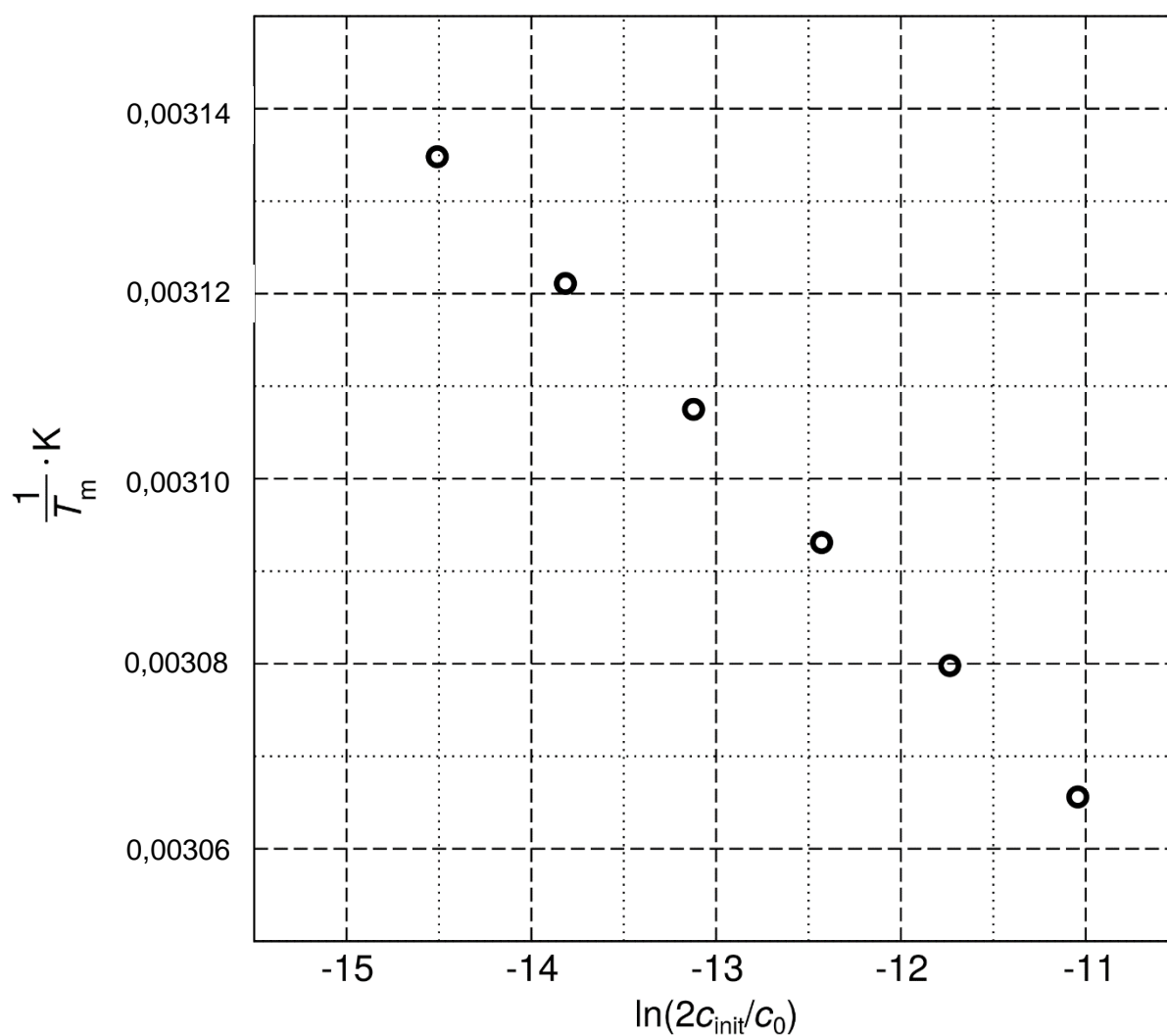
Berekening van het aantal baseparen in palindroom dsDNA:

Het vereiste aantal baseparen van het palindroom dsDNA is:

Het kortste oligonucleotide is

- palindroom (P)
- niet-palindroom (NP).

Ten slotte stappen we af van het vereenvoudigde idee dat de baseparen individueel hun bijdrage leveren aan de **associatie** van DNA strengen. De gibbs vrije energie van dit proces wordt nadrukkelijk als afhankelijk van de temperatuur beschouwd. Het verband tussen de inverse T_m van het Drew–Dickerson dodecanucleotide (1) en de logaritme van de oorspronkelijke duplexconcentratie c_{init} is hieronder weergegeven. (*Opmerking:* Hierin wordt de standaardconcentratie $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ geïntroduceerd.)



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



- 1.6 Bereken de standaard enthalpie ΔH° en de standaard entropie ΔS° van de associatie van enkelvoudige DNA strengen tot het palindrome, dubbelstrengs Drew–Dickerson dodecanucleotide (1). Neem hierbij aan dat ΔH° en ΔS° niet veranderen bij temperatuurverandering.

Berekening:



Opgave 2	Vraag	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Totaal
	8% van het totaal	Max. score	1	4	4	2	6	10	17	14
	Score									

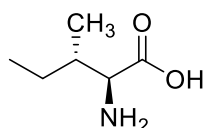
Opgave 2. Repatriëring van stoffelijke resten in de Middeleeuwen

Bij normale temperatuur is racemisatie een langzame reactie. Daarom kan het worden gebruikt om van biologisch materiaal de ouderdom en de thermische geschiedenis vast te stellen. Neem bijvoorbeeld L-isoleucine (L-Ile) ((2*S*,3*S*)-2-amino-3-methylpentaanzuur). Dit isomeriseert aan het α -koolstofatoom, waarbij (2*R*,3*S*)-2-amino-3-methylpentaanzuur ontstaat. Deze laatstgenoemde stof wordt ook D-*allo*-isoleucine genoemd. Wanneer de configuratie verandert aan één van de asymmetrische koolstofatomen, wordt het proces ook wel epimerisatie genoemd in plaats van racemisatie.

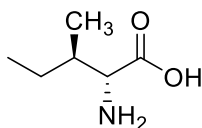
2.1 Welk van onderstaande beweringen is/zijn juist? Kruis het vakje aan.

- De waarde van de specifieke optische rotatie van D-*allo*-isoleucine is gelijk aan die van L-isoleucine, maar de stoffen hebben verschillende smeltpunten.
- De absolute waarde van de specifieke optische rotatie van D-*allo*-isoleucine is gelijk aan die van L-isoleucine, maar het teken is tegengesteld. De stoffen hebben hetzelfde smeltpunt.
- De waarde van de specifieke optische rotatie van D-*allo*-isoleucine is ongelijk aan die van L-isoleucine, maar de stoffen hebben hetzelfde smeltpunt.
- De waarde van de specifieke optische rotatie van D-*allo*-isoleucine is ongelijk aan die van L-isoleucine, en de stoffen hebben verschillende smeltpunten.
- D-*allo*-isoleucine is niet optisch actief.

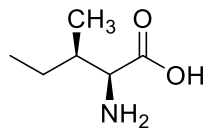
2.2 Geef aan welke absolute configuratie hoort bij welke stereo-isomeer van isoleucine.



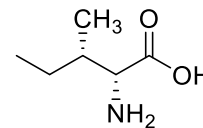
A



B



C



D

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



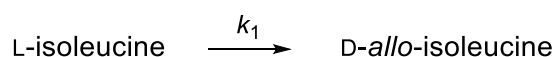
- 2.3 De waarde van de evenwichtsconstante, K_{ep} , voor de epimerisatie van L-isoleucine bij 374 K is 1,38. Wanneer we de standaard molaire gibbs vrije energie, G_m , van L-isoleucine op 0 kJ mol^{-1} stellen, bereken dan de gibbs vrije energieën van alle structuren **A–D** uit vraag 2.2 bij 374 K.

A	kJ mol^{-1}
B	kJ mol^{-1}
C	kJ mol^{-1}
D	kJ mol^{-1}

- 2.4 Hoeveel stereo-isomere tripeptiden zijn er maximaal mogelijk met formule Ile-Ile-Ile? Ga ervan uit dat stereo-isomerie aan alle asymmetrische centra kan optreden.

Het aantal stereo-isomeren is:

Aan het begin van de epimerisatie kunnen we de terugreactie verwaarlozen. De epimerisatie kan dan worden opgevat als een eerste orde reactie:



De waarde van de reactiesnelheidsconstante bij 374 K is $k_1(374 \text{ K}) = 9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$. Bij 421 K geldt $k_1(421 \text{ K}) = 1,18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.



We kunnen een grootte diastereomere overmaat, *de*, definiëren (dastereomeric excess):

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

Hierin is [L] de concentratie van L-isoleucine en [D] de concentratie van D-*allo*-isoleucine.

2.5 L-isoleucine wordt gedurende 1943 uur bij 374 K gekookt.

a) Bereken de waarde van *de* voor koken.

b) Bereken de de waarde van *de* na koken.

Geef je antwoorden in drie significante cijfers. Gebruik de afkortingen [L] en [D] voor de concentraties van respectievelijk L-isoleucine en D-*allo*-isoleucine.

a) Voor koken

Berekening:

de = % (geef het antwoord in 3 significante cijfers)

b) Na koken

Berekening:

de = % (geef het antwoord in 3 significante cijfers)



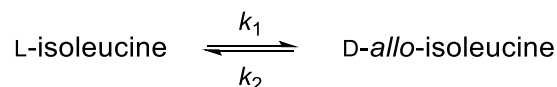
- 2.6 Bereken hoeveel jaar het zou duren om bij 298 K 10% van de hoeveelheid L-iso-leucine om te zetten tot D-*allo*-iso-leucine.

Berekening:

$t =$ jaar



In feite kan de terugreactie worden verwaarloosd. Het juiste kinetische schema wordt weergegeven als:



De afwijking van de concentratie van L-iso-leucine van de evenwichtsconcentratie $[L]_{\text{eq}}$ wordt gedefinieerd als

$$x = [L] - [L]_{\text{eq}}$$

Afgeleid kan worden dat x als volgt in de tijd verandert:

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

hierin is $x(0)$ de afwijking van de evenwichtsconcentratie op tijdstip $t = 0$ h.

2.7 Een oplossing van L-iso-leucine met concentratie van $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ wordt gedurende 1943 uur bij 374 K gekookt. Voor de reactiesnelheidsconstante van de heenreactie geldt $k_1(374 \text{ K}) = 9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$. De waarde van K_{ep} voor de epimerisatie van L-iso-leucine bij 374 K is 1,38.

a) Bereken $[L]_{\text{eq}}$.

b) Bereken de diastereomere overmaat, de , na koken.

Geef je antwoorden in drie significante cijfers. Gebruik de afkortingen [L] en [D] voor de concentraties van respectievelijk L-iso-leucine en D-*allo*-iso-leucine.

a) Berekening:

$[L]_{\text{eq}} =$ mol dm^{-3} (geef het antwoord in drie significante cijfers)

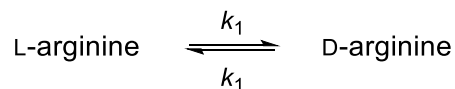


b) Berekening:

$de =$ % (geef het antwoord in drie significante cijfers)



Bij aminozuren met één asymmetrisch centrum, zoals L-arginine, kan racemisatie optreden:



Voor het verband tussen de concentraties en de tijd geldt de volgende vergelijking:

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

Hierin zijn [D] en [L] de concentraties van respectievelijk D- en L-arginine op tijdstip t ; k_1 is de reactiesnelheidsconstante en C is een term die afhangt van de beginconcentraties.

Lothar III, een Keizer van het Heilige Roomse Rijk, stierf in het jaar 1137 tijdens een reis naar Sicilië. Om zijn repatriëring te vergemakkelijken, werd zijn stoffelijk overschot een tijdlang gekookt bij 373 K. Hierna gaan we, met behulp van kinetiek, schatten hoe lang het stoffelijk overschot werd gekookt. De reactiesnelheidsconstante voor de racemisatie van arginine in eiwit bij 373 K en $\text{pH} = 7$ is $5,10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Om de isomere samenstelling van arginine in de botten van Lothar te analyseren, moeten we eerst de arginine in oplossing brengen. Daartoe werden Lothars botten in een sterk zuur milieu gedurende 4 uur bij 383 K gehydrolyseerd. De verhouding tussen de optische isomeren van arginine was $\frac{[D]}{[L]} = 0,090$. Lothars vrouw Richenza is na haar dood niet gekookt. Haar botten werden op dezelfde manier gehydrolyseerd als die van Lothar en in dit geval was de verhouding tussen de optische isomeren van arginine $\frac{[D]}{[L]} = 0,059$. (Houd er rekening mee dat de racemisatie ook verloopt tijdens de hydrolyse, met een reactiesnelheidsconstante k'_1 die verschilt van k_1).



- 2.8 Bereken het aantal uren, t_{boiling} , dat het stoffelijk overschot van keizer Lothar III in 1137 is gekookt.

Opmerking: De racemisatie van arginine is een uiterst langzaam proces bij temperaturen die in graven gebruikelijk zijn. Omdat de lijken slechts ongeveer 880 jaar oud zijn, mogen we de natuurlijk optredende racemisatie die in deze periode is opgetreden, verwaarlozen.

Berekening:

$t_{\text{boiling}} =$ uur



Opgave 3 8% van het totaal	Vraag	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	Max. score	2	6	7	3	7	8
	Score						
	Vraag	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	Totaal
	Max. score	6	10	5	2	6	62
	Score						

Opgave 3. Toenemende elektrische mobiliteit

Huidige middelen van transport zijn voornamelijk gebaseerd op de verbranding van fossiele brandstoffen, ondanks dat het rendement van de gebruikte verbrandingsmotoren inherent beperkt is en meestal maar tussen de 20% en 40% ligt.

- 3.1 Kruis de factoren aan die het rendement van de verbrandingsmotor kunnen verhogen:
- Verhogen van de wrijving van de mechanische delen van de motor
 - Verhogen van de verbrandingstemperatuur van de brandstof in de motor
 - Verkleinen van het temperatuursinterval waarbinnen de motor werkt
 - Verhogen van de (werk)druk waarbij het gas van de brandstof wordt verbrand in de motor

Het gebruik van brandstofcellen is een mogelijkheid om het rendement van motoren in voertuigen in de toekomst te verbeteren. Zo kan het rendement van de motor verhoogd worden door een brandstofcel te gebruiken met waterstof als brandstof.

- 3.2 De standaard vormingsenthalpie van vloeibaar water is $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$, en de standaard verbrandingsenthalpie van iso-octaan is $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5\,065,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ (beiden bij 323,15 K). Bereken de waarde van de specifieke verbrandingsenthalpie (per kilogram) van zuiver vloeibaar iso-octaan ($\Delta_c H_s^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18})$) en van zuiver waterstofgas ($\Delta_c H_s^\circ(\text{H}_2)$) bij 323,15 K.

Berekening

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) =$$

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{H}_2) =$$



- 3.3 Bereken de standaard elektromotorische kracht (EMF) van een brandstofcel waarbij uit zuurstofgas en waterstofgas, vloeibaar water wordt gevormd. Maak voor de berekening gebruik van de volgende entropie gegevens bij 323,15 K: $S^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Berekening:

EMF = V

- 3.4 Bereken het ideale thermodynamische rendement (η) van een brandstofcel waarbij vloeibaar water bij 353,15 K wordt gevormd. De vormingsenthalpie van water bij deze temperatuur is $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -281,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ en de bijbehorende gibbs vrije energie bij deze reactie is $\Delta_r G^\circ = -225,85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Berekening

$\eta =$ %



- 3.5 Een elektrolyse apparaat, met een polymeermembraan, werkt bij een spanning van 2,00 V en een vermogen van 10,0 MW. Dit vermogen wordt continu van 22:00u tot 06:00u geleverd door windturbines. Bij deze elektrolyse wordt 1090 kg zuiver waterstof geproduceerd. Bereken het rendement van deze elektrolyse. Het rendement van de elektrolyse is gedefinieerd als de massa van het geproduceerde waterstof gedeeld door de massa van het maximaal theoretisch geproduceerde waterstof.

Berekening:

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



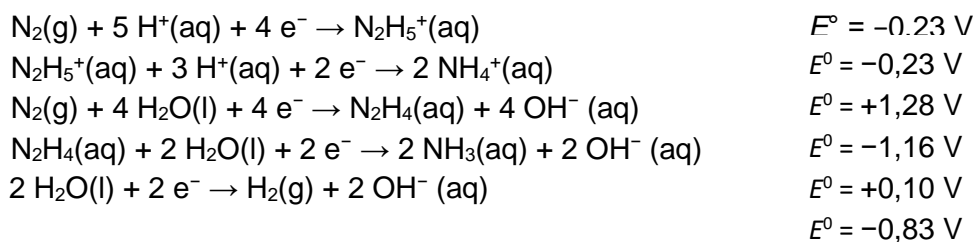
- 3.6 Bereken de hoeveelheid waterstof dat nodig is om van Praag naar Bratislava (330 km) te rijden met een gemiddelde snelheid van 100 km h^{-1} . De auto is voorzien van een 310 kW elektromotor die tijdens de rit gemiddeld 15% van zijn maximum vermogen gebruikt. Neem aan dat het energierendement bij de productie van elektrische energie door de waterstofcel, 75% bedraagt. Neem verder aan dat het rendement van de elektromotor 95% is en dat de verandering in gibbs vrije energie bij de verbranding van waterstof $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$ is.

Berekening:

$m =$ kg

Het lage rendement van de waterstofproductie en de veiligheidsissues die gepaard gaan met de opslag van waterstof, verhinderen vooralsnog brede toepassing van de op waterstof gebaseerde transport technologie. Hydrazine (N_2H_4) brandstofcellen zijn mogelijk een beter alternatief.

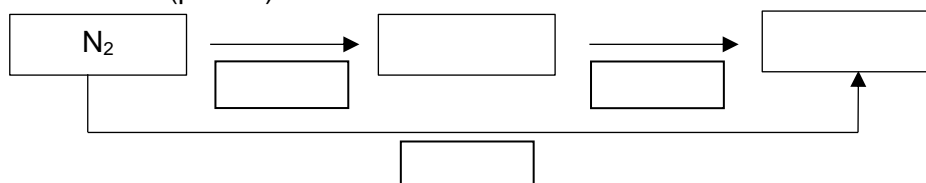
De onderstaande standaardreductiepotentialen voor waterige hydrazine systemen zijn beschikbaar:



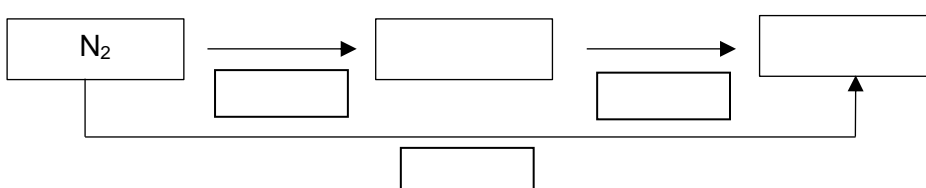


3.7 Vul de onderstaande Latimer diagrammen in met de meest voorkomende vormen van hydrazine en ammonia bij de gegeven omstandigheden. Schrijf verder de waarde van de redoxpotentiaal bij iedere pijl behorende bij de betreffende halfreactie. Noteer ook alle benodigde berekeningen.

a) zuur milieu (pH = 0)



b) basisch milieu (pH = 14)



Berekening:

Als gevolg van de toxiciteit, de geur en de invloed op het milieu, is de productie van ammonia in brandstofcellen uitermate ongunstig en dus niet wenselijk.

3.8 Noteer de totaalreactie van de ontleding van hydrazine bij basische omstandigheden in (i) ammonia en stikstof en (ii) in stikstof en waterstof. Bereken verder de bijbehorende evenwichtconstantes bij $T = 298,15 \text{ K}$.

Vergelijkingen (i) en (ii) voor de ontleding van hydrazine:



Berekeningen:

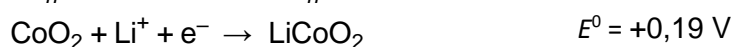
ontleding van hydrazine onder vorming van NH_3 en N_2 in basisch milieu:

$K =$

ontleding van hydrazine onder vorming van H_2 en N_2 in basisch milieu:

$K =$

Oplaadbare op lithium gebaseerde batterijen zijn een alternatief voor brandstofcellen. In lithiumion batterijen wordt gewoonlijk voor één van de elektrodes koolstof gebruikt, waarin lithiumatomen zijn opgenomen. De andere elektrode is gemaakt van lithiumkobaltoxide, dat reversibel lithiumionen kan absorberen die van de ene elektrode naar de andere elektrode bewegen tijdens het op- en ontladen van de batterij. De halfreacties die hierbij betrokken zijn, kunnen als volgt geschreven worden:



- 3.9 Geef op basis van de bovenstaande halfreacties de totale vergelijking van de reactie die in de batterij optreedt als deze **ontladen** wordt. Geef de oxidatietoestand van de kobaltatomen aan.



3.10 Kruis de vakjes aan die een juiste uitdrukking weergeeft behorende bij de **ontlading** van de in vraag 3.9 beschreven op lithium gebaseerde batterij:

- Li(C)_n elektrode is kathode omdat hier lithiumionen gereduceerd zijn.
 anode omdat hier lithiumatomen geoxideerd zijn.
- LiCoO₂ elektrode is kathode omdat hier kobaltionen gereduceerd zijn.
 anode omdat hier kobaltionen geoxideerd zijn.

3.11 Neem aan dat een actieve batterij wordt gevormd door één C₆ eenheid, één CoO₂ eenheid en één Li atoom en deze actieve batterij nodig is om één elektron te verplaatsen tussen de elektrodes. Bereken de theoretische specifieke reversibele oplaadcapaciteit (in mAh g⁻¹) en de energiedichtheid (in kWh kg⁻¹) van zo'n lithiumionbatterij in relatie tot de massa van deze actieve batterij. Maak gebruik van de corresponderende standaard elektromotorische kracht (EMF) van deze batterij.

Berekening:

oplaadcapaciteit ($c_{q,s}$) = mAh g⁻¹

Berekening:

Energiedichtheid (ρ_{el}) = kWh kg⁻¹

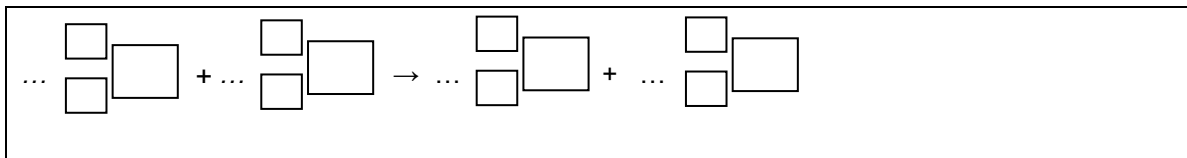


Opgave 4	Vraag	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Totaal
	Max.score	2	5	1	2	7	2	3	2	24
6% van het totaal	Score									

Opgave 4. Kolomchromatografie van radio-actief koper

^{64}Cu dat wordt gebruikt voor positron emissie tomografie wordt bereid door zinkkernen in een zinkplaatje te bombarderen met deuteriumkernen (het plaatje dat hierbij ontstaat, wordt in de rest van deze opgave 'activated target' genoemd).

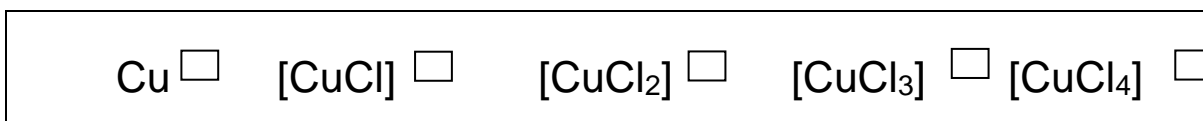
- 4.1 Geef de vergelijking van de kernreactie die optreedt als een ^{64}Zn kern met een deuteriumkern wordt omgezet tot een ^{64}Cu kern. Geef hierin alle atoomnummers en massagetallen aan. Laat ladingen buiten beschouwing.



Het 'activated target' wordt opgelost in geconcentreerd zoutzuur (weergegeven als $\text{HCl}(\text{aq})$), waarbij een mengsel ontstaat dat Cu^{2+} en Zn^{2+} ionen bevat alsmede hun chlorocomplexen.

- 4.2 Bereken de molverhouding van de negatief geladen koperbevattende deeltjes tot de totale hoeveelheid koper die ontstaat in het 'activated target'. Neem aan dat $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$. Zie tabel 1 voor de overall complexconstanten (stabiliteitsconstanten), β .

Schrijf eerst de ladingen van de deeltjes in de vakjes rechtsboven de formules.



Tabel 1. Overall complexconstanten β van Cu bevattende deeltjes (de ladingen zijn in de formules weggelaten). $\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{Cl}]^i}$

	<i>i</i> in $[\text{CuCl}_i]$			
	1	2	3	4
β_i	2,36	1,49	0,690	0,0550



Berekening:

Molverhouding = (geef het antwoord in twee cijfers achter de komma)

Het mengsel dat Cu^{2+} en Zn^{2+} ionen en hun chlorocomplexen bevat, werd gescheiden met een anion-ionenwisselaar. De droge ionenwisselaarhars in de OH^- vorm werd in water gebracht en de suspensie werd in een kolom gedaan. Om alle OH^- ionen in de ionenwisselaar te vervangen door Cl^- ionen (dus om de ionenwisselaar in de Cl^- vorm te krijgen), liet men er zoutzuur doorheen lopen. Daarna werd de ionenwisselaar gespoeld met demiwater om de nietgebonden Cl^- ionen te verwijderen.

4.3 Voordat het zoutzuur werd toegevoegd, was het geheel op kamertemperatuur. Verandert de temperatuur van de ionenwisselaar tijdens het spoelen met zoutzuur? Zet een kruisje in het juiste vakje.

- Nee.
- Ja, de temperatuur daalt.
- Ja, de temperatuur stijgt.

Het mengsel dat Cu^{2+} en Zn^{2+} ionen en hun chlorocomplexen bevat, werd op de ionenwisselaar gebracht. Zoutzuur werd als eluens (loopvloeistof) gebruikt.

De grootheden die de gemiddelde doorstroomeigenschappen beschrijven van zowel de koperbevattende deeltjes als de zinkbevattende deeltjes, kunnen worden berekend met eenvoudige experimentele formules.

Het retentievolume V_R (het volume van de mobiele fase waarbij 50% van de verbinding is doorgelopen) kan als volgt worden berekend:

$$V_R = D_g \times m_{\text{hars,droog,OH vorm}} + V_0$$



4.4 Bereken de retentievolumes V_R , in cm^3 , van zowel de koperbevattende deeltjes als de zinkbevattende deeltjes.

Gebruik de volgende massaverdelingscoëfficiënten D_g :

$D_g(\text{Cu bevattende deeltjes}) = 17,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ en $D_g(\text{Zn bevattende deeltjes}) = 78,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

De massa van de droge hars in de OH^- vorm is $m_{\text{hars,droog,OH vorm}} = 3,72 \text{ g}$.

Het lege volume van de kolom is $V_0 = 4,93 \text{ cm}^3$.

Berekening:

$V_R(\text{Cu bevattende deeltjes}) =$ cm^3 (antwoord met 1 cijfer achter de komma)

$V_R(\text{Zn bevattende deeltjes}) =$ cm^3 (antwoord met 0 cijfers achter de komma)

Als je geen antwoord hebt, gebruik dan voor volgende berekeningen $V_R(\text{Cu bevattende deeltjes}) = 49,9 \text{ cm}^3$ en $V_R(\text{Zn bevattende deeltjes}) = 324 \text{ cm}^3$.

Complete scheiding tussen twee sets deeltjes, **A** en **B**, kan met de volgende eenvoudige formule worden beschreven:

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

Hierin is $V_{0,001}$ het volume van de mobiele fase waarbij 0,1% **A** door de kolom is gelopen en $V_{0,999}$ het volume van de mobiele fase waarbij 99,9% **B** door de kolom is gelopen.

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

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

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



- 4.5 Kunnen de koperbevattende deeltjes volledig worden gescheiden van de zinkbevattende deeltjes? Motiveer je antwoord met een berekening. Het volume van de gezwollen hars is $V_c = 10,21 \text{ cm}^3$, de diameter van de deeltjes in de hars is $d_p = 0,125 \text{ mm}$, en de hoogte van de natte hars in gezwollen toestand in de kolom is $L_c = 13,0 \text{ cm}$.

$$V_{0,001}(A) = \quad \text{cm}^3$$

$$V_{0,999}(B) = \quad \text{cm}^3$$

Het is mogelijk om de koperbevattende deeltjes van de zinkbevattende deeltjes te scheiden.

juist onjuist

- 4.6 Bereken de theoretische waarde van de totale massacapaciteit, $Q_{m,\text{theor}}$, van de hars in droge toestand van de ionenwisselaar die in deze opgave is gebruikt. Geef je antwoord in mmol g^{-1} . Ga ervan uit dat tetra-alkylammoniumgroepen de enige groepen zijn waaraan ionenwisseling plaatsvindt en dat geen andere stikstofbevattende groepen voorkomen. Het massapercentage stikstof in de droge hars was 4,83%.

$$Q_{m,\text{theor}} = \quad \text{mmol g}^{-1} \text{ (antwoord in 2 cijfers achter de komma)}$$

Als je geen antwoord hebt, gebruik dan voor volgende berekeningen $Q_{m,\text{theor}} = 4,83 \text{ mmol g}^{-1}$.

In werkelijkheid zijn niet alle tetra-alkylammoniumgroepen betrokken bij de ionenwisseling. Om de totale ionenwisselingvolumecapaciteit, Q_v , te bepalen, werd een kolom gevuld met 3,72 g droge hars die omgezet was in de Cl^- vorm. De kolom werd gespoeld met overmaat natriumsulfaatoplossing en het effluent (de vloeistof die uit de kolom loopt) werd opgevangen in een 500 cm^3 maatkolf. De oplossing werd aangevuld tot de maatstreep. Vervolgens werd 100 cm^3 van de ontstane oplossing potentiometrisch getitreerd met een $0,1027 \text{ mol dm}^{-3}$ zilvernitraatoplossing. Toen het equivalentiepunt was bereikt, was daarvan $22,20 \text{ cm}^3$ gebruikt. Het volume, V_c , van de kolom, gevuld met de gezwollen hars was $10,21 \text{ cm}^3$.



- 4.7 Bereken de Q_v van de gezwollen hars in mmol actieve tetra-alkylammonium groepen per cm^3 gezwollen hars.

Berekening:

$Q_v =$ _____ mmol cm^{-3} (antwoord in 2 cijfers achter de komma)

Als je geen antwoord hebt, gebruik dan voor de volgende berekening $Q_v = 1,00 \text{ mmol cm}^{-3}$.

- 4.8 Bereken de molfractie (x) van de tetra-alkylammoniumgroepen die actief betrokken zijn bij de ionenwisseling.

Berekening:

$x =$ _____ (antwoord in 3 cijfers achter de komma)



Opgave 5 8% van het totaal	Vraag	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
	Max. score	3	3	1	5	3	2	4	1	2
	Score									
	Vraag	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	Totaal
	Max. score	5	7	3	2	6	1	1	1	50
	Score									

Opgave 5. Boheems granaat

Boheems granaat (pyroop) is een beroemde Tsjechische halfedelsteen met een bloedrode kleur. De chemische samenstelling van natuurlijk granaat wordt weergegeven met de algemene stoichiometrische formule $A_3B_2(SiO_4)_3$. Hierin is A^{II} een tweewaardig kation en B^{III} een driewaardig kation. Granaatstenen hebben een kubische eenheidscel die 8 formule-eenheden bevat. De structuur bevat 3 types polyeders: het A^{II} kation neemt een dodecaëdrische positie in (het is omringd door acht O atomen), het B^{III} kation neemt een octaëdrische positie in (het is omringd door zes O atomen) en Si^{IV} is omringd met vier O atomen die een tetraëder vormen.

Het meest algemene granaatmineraal is almandien. Het heeft de formule $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ en de parameter van de eenheidscel is $a = 11,50 \text{ \AA}$.

5.1 Bereken de theoretische dichtheid van almandien.

$\rho =$ g cm^{-3}

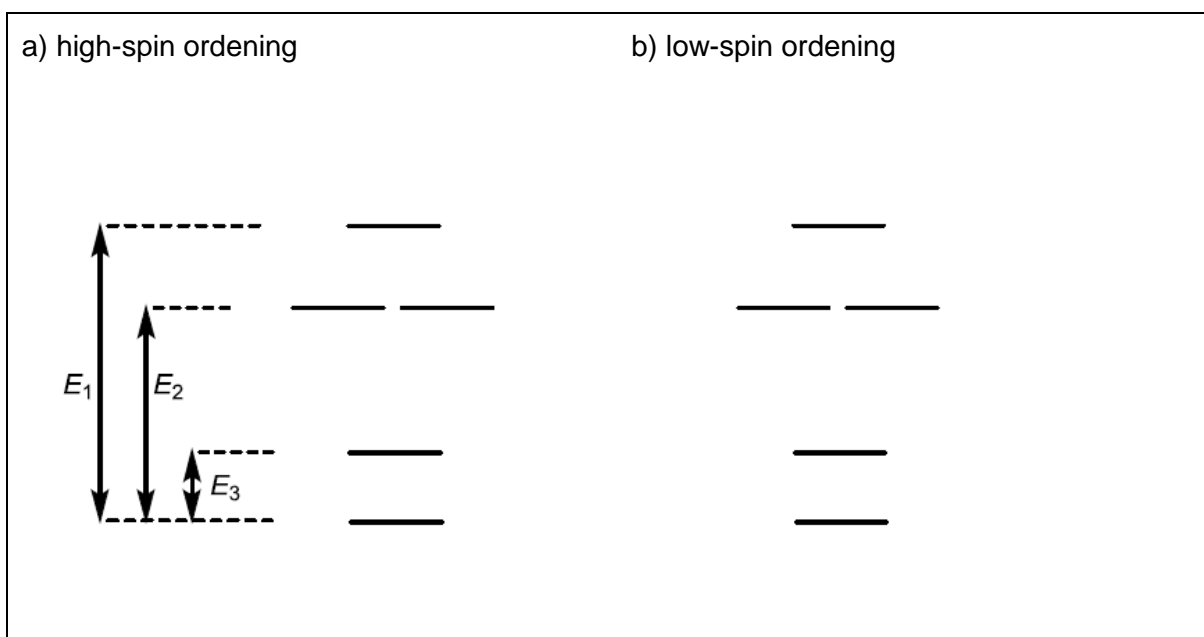
Boheems granaat heeft de samenstelling $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. De zuivere verbinding is kleurloos. Als een natuurlijke granaatsoort een kleur heeft, is dat het gevolg van de aanwezigheid van chromoforen – kationen van overgangsmetalen die in de plaats komen van de kationen van de zuivere verbinding. De rode kleur van Boheems granaat is het gevolg van sporenhoeveelheden Cr^{III} ionen in de octaëdrische positie en Fe^{II} ionen in de dodecaëdrische positie.

5.2 Teken het opsplitsingsdiagram van de $[Cr^{III}O_6]^{oct}$ d-orbitalen en plaats daarin de elektronen.



- 5.3 Geef het symbool van het element / de symbolen van de elementen uit de 1^{ste} rij overgangsmetalen waarvan het driewaardige kation M^{III} dat voorkomt in een **octaëdrische** positie diamagnetisch is in de low-spin ordening en paramagnetisch in de high-spin ordening.

- 5.4 In de onderstaande figuur is de opsplitsing weergegeven van d-orbitalen in het dodecaëdrische kristalveld. Plaats hierin de elektronen van de $[Fe^{II}O_8]^{dod}$ chromofoor voor beide bestaande ordeningen.



- 5.5 Geef de ongelijkheden (bijvoorbeeld $P < E_1 + E_2 + E_3$) voor de grootte van de paringsenergie (P) in relatie tot de energieën E_1 , E_2 en E_3 voor beide ordeningen.

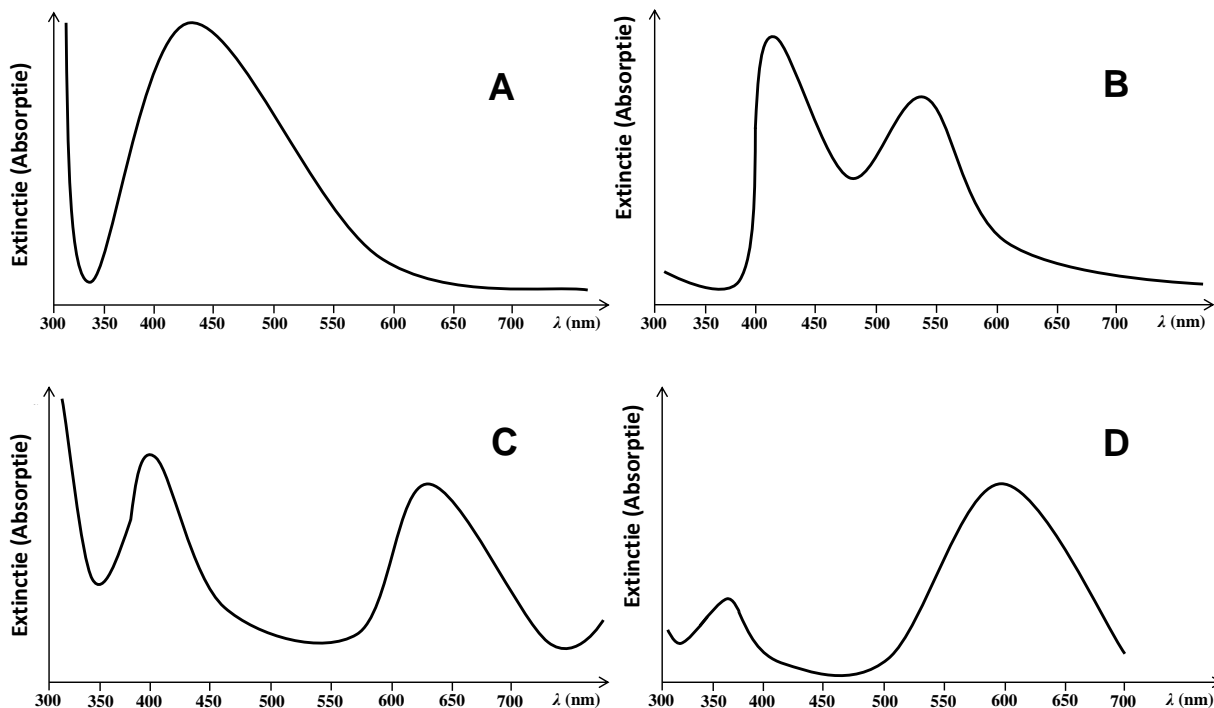
a) high-spin ordening: P

b) low-spin ordening: P

- 5.6 Geef, aannemende dat $P > E_3$, het symbool van het element / de symbolen van de elementen uit de 1^{ste} rij overgangsmetalen waarvan het tweewaardige kation M^{II} dat voorkomt in de dodecaëdrische positie diamagnetisch is in de low-spin ordening en paramagnetisch in de high-spin ordening.



In de onderstaande figuren zijn vereenvoudigde absorptiespectra weergegeven van vier gekleurde mineralen – bloedrood-gekleurd Boheems granaat, groen uvaroviet, blauw saffier en geel-oranje citrien.



5.7 Zet hieronder de letters van de spectra bij het bijbehorende mineraal.

Boheems granaat:	Saffier:
Uvaroviet:	Citrien:

5.8 Hoe zal Boheems granaat er uitzien wanneer het wordt belicht met monochromatisch, blauw-groen (blue-green) licht?

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White

Andradiet is een ander granaatmineraal. De chemische samenstelling is $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$. Een dubbele kation-substitutie – Ti^{IV} voor Fe^{III} in de octaëdrische positie en Fe^{III} voor Si^{IV} in de tetraëdrische positie – leidt tot de vorming van zwart schorlomiet. De chemische samenstelling daarvan kan worden weergegeven met $\text{Ca}_3[\text{Fe}, \text{Ti}]_2^{\text{Oct}}([\text{Si}, \text{Fe}]^{\text{Tet}}\text{O}_4)_3$.



Het synthetische granaat YAG (YttriumAluminiumGranaat), dat wordt gebruikt in de optische elektronica, heeft de samenstelling $Y_3Al_5O_{12}$. De structuur daarvan is afgeleid van de algemene structuur van granaat, $A_3B_2(SiO_4)_3$, door Y^{III} ionen en Al^{III} ionen te plaatsen op de A, B en Si posities.

5.12 Bepaal, op basis van je kennis over relatieve ionstralen, welk kation op welke positie terecht komt.

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

5.13 Om gebruikt te kunnen worden in LED technologie, wordt YAG 'gedoped' met Ce^{III} . Bepaal de waarden voor x en y in de formule van YAG waarin 5% van de yttriumatomen is vervangen door ceriumatomen.

$Y_xCe_yAl_5O_{12}$
$x =$ $y =$

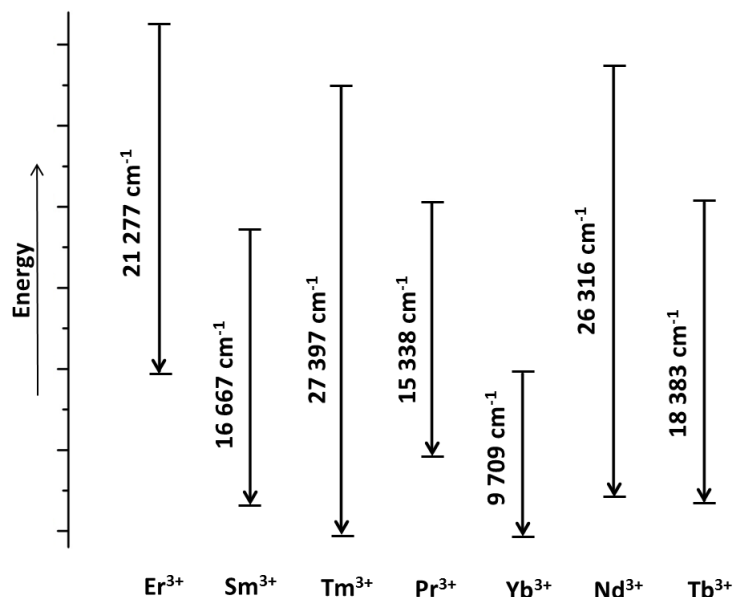
Als je geen antwoord hebt bij vraag 5.13, gebruik dan voor de beantwoording van de volgende vraag voor x de waarde 2,25 en voor y de waarde 0,75.

5.14 De YAG die met Ce^{III} is 'gedoped', wordt gevormd door een mengsel van Y_2O_3 , Al_2O_3 en CeO_2 te gloeien in een atmosfeer van H_2 . Geef de reactievergelijking voor deze reactie, gebruik hierbij de formule van 5.13 en gebruik de kleinst mogelijke gehele getallen als coëfficiënten.

--



Het 'dopen' van YAG met ionen van zeldzame aarden maakt de productie mogelijk van lasers met emissie-golflengten in het gebied dat zich uitstrekt van het UV-gebied tot het midden-IR-gebied. In het onderstaande schema zijn vereenvoudigde f-f energie-overgangen weergegeven van een selectie van zeldzame aarden.



5.15 Welk kation heeft een energie-overgang die overeenkomt met de emissie van blauw licht.

<input type="checkbox"/> Er ³⁺	<input type="checkbox"/> Sm ³⁺	<input type="checkbox"/> Tm ³⁺	<input type="checkbox"/> Pr ³⁺
<input type="checkbox"/> Yb ³⁺	<input type="checkbox"/> Nd ³⁺	<input type="checkbox"/> Tb ³⁺	

5.16 Bereken de emissie-golflengte van dit licht.

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

5.17 Volgens een legende gebruikte Noach gedurende zijn reis een stok met een steen van granaat als verlichting. Bepaal de kleur van het laserlicht dat wordt uitgezonden door Noachs stok, wanneer de steen een bloedrood gekleurde Boheemse granaat was. Ga er hierbij vanuit dat uitsluitend sprake is van het fotoluminescentie-effect.

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White

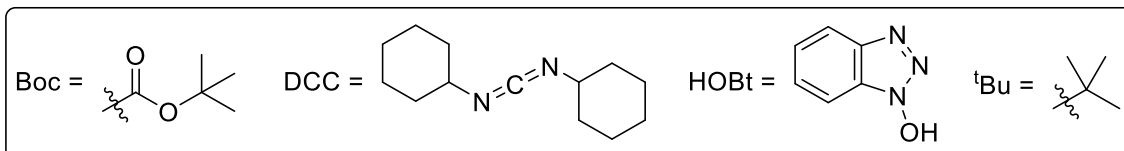
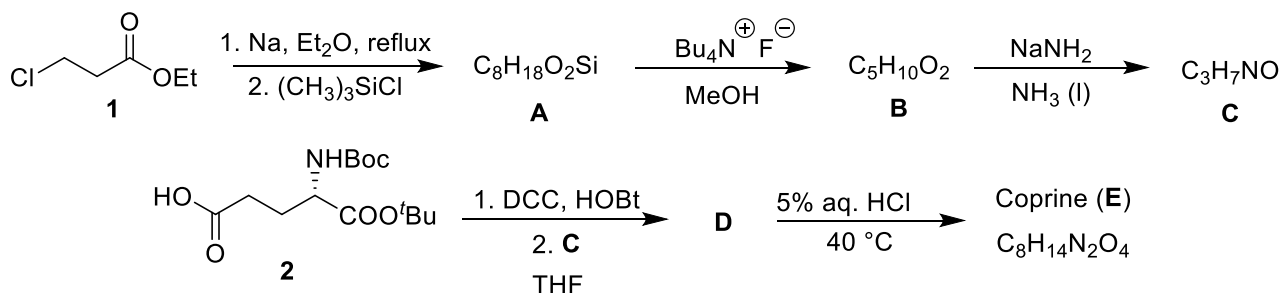


Opgave 6	Vraag	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Totaal
	Max. score	18	4	8	3	4	12	16	3	68
7% van het totaal	Score									

Opgave 6. De zoektocht naar paddenstoelen

Op zoek gaan naar paddenstoelen behoort tot de traditie van Tsjechië en Slowakije. Sommige paddenstoelen zijn eetbaar, sommige niet, anderen zijn zelfs giftig.

De grote kale inktzwam (*Coprinopsis atramentaria*) wordt beschouwd als eetbaar en lekker. De zwam bevat de natuurlijke verbinding coprine (**E**) die gemakkelijk kan worden bereid uit ethyl 3-chloorpropanoaat (**1**).



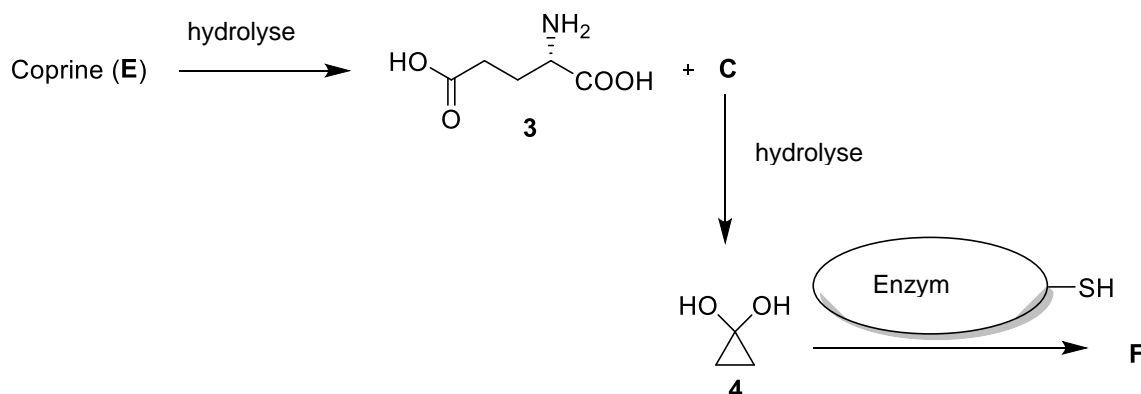
6.1 Teken de structuurformule van de verbindingen **A–E**. Indien noodzakelijk geef je de stereochemie van de verbinding aan. *Tip: De eerste reactie die verbinding **A** oplevert, verloopt via een organometaalverbinding die een ringvorming ondergaat.*

A	B	C



D	E
----------	----------

In het menselijk lichaam ondergaat coprine een hydrolyse met vorming van L-glutaminezuur (**3**) en de verbindingen **C** en **4**, die verantwoordelijk zijn voor de nadelige bijwerkingen. Deze verbindingen verhinderen de werking van het enzym acetaldehyde dehydrogenase dat betrokken is bij de afbraak van alcohol. Wanneer het enzym geblokkeerd wordt, stapelt acetaldehyde, dat gevormd wordt door alcohol dehydrogenase, zich op in het lichaam. Dit resulteert in katersymptomen (het zogenaamde antabuse effect). Het actief gedeelte van het enzym bevat een cysteine SH-groep die geblokkeerd wordt door verbinding **C** of **4**.



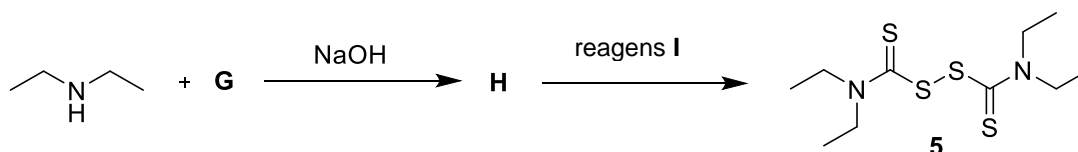
Enzym = acetaldehyde dehydrogenase

- 6.2 Teken de structuur van **F** die het enzym voorstelt dat geblokkeerd wordt door verbinding **4**. Je hoeft de structuur van het enzym niet te tekenen, het pictogram zoals hierboven vermeld volstaat.



F

De naam 'antabuse effect' is afgeleid van antabuse (**5**), het meest gebruikte geneesmiddel in de behandeling van alcoholverslaving. Het geneesmiddel kan worden bereid via onderstaand schema.



6.3 Teken de structuurformules van de verbindingen **G** en **H**. *Tip: Verbinding **H** bevat 5 koolstofatomen.*

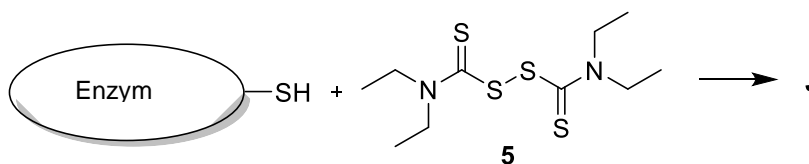
G	H
----------	----------

6.4 Kruis in onderstaande lijst alle mogelijke reagentia aan die voor **I** kunnen worden gebruikt.

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> <i>m</i> -chloroperbenzoëzuur (<i>m</i> CPBA) | <input type="checkbox"/> verdund H ₂ O ₂ |
| <input type="checkbox"/> Zn/CH ₃ COOH | <input type="checkbox"/> NaBH ₄ |
| <input type="checkbox"/> I ₂ | <input type="checkbox"/> heet geconcentreerd H ₂ SO ₄ |
| <input type="checkbox"/> K ₂ CO ₃ , H ₂ O | <input type="checkbox"/> AlCl ₃ |



De manier waarop antabuse acetaldehyde dehydrogenase blokkeert, is vergelijkbaar met het effect van verbindingen **C** en **4**.

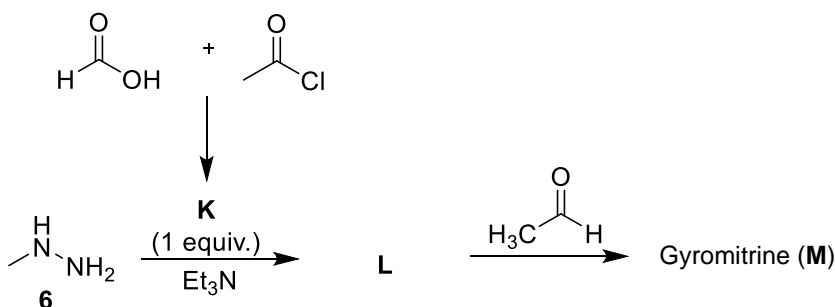


Enzym = acetaldehyde dehydrogenase

6.5 Teken de structuur van **J** die het enzym voorstelt dat geblokkeerd wordt door antabuse (**5**). Je hoeft opnieuw de structuur van het enzym niet te tekenen, het pictogram zoals hierboven vermeld volstaat. *Tip: Er moeten drie zwavelatomen in de structuur aanwezig zijn.*

J

Het valse morielje of de voorjaarskluifzwam (*Gyromitra esculenta*) is een ander interessante paddenstoel. Ook al werd in het verleden deze zwam als eetbaar beschouwd (*esculentus* betekent eetbaar in het Latijn), toch is er een duidelijk bewijs dat de paddenstoel giftig is door de aanwezigheid van gyromitrine (**M**). Deze natuurlijke verbinding kan worden bereid uit *N*-methylhydrazine (**6**):



6.6 Teken de structuurformules van **K–M**.

K	L	M
----------	----------	----------



In het menselijk lichaam hydrolyseert gyromitrine (**M**) en levert *N*-methylhydrazine (**6**) op dat sterk hepatotoxisch is. De hydrolyse van gyromitrine (**M**) gebeurt onmiddellijk wanneer de stof in de zure omgeving van de maag terechtkomt. Hierbij worden zowel de amide als de imine groep gehydrolyseerd.

We richten de aandacht op de hydrolyse van de amide groep binnen het gyromitrine molecuul. Het vibratiegolfgetal van de van de relevante C–N binding bedraagt $1\,293,0\text{ cm}^{-1}$. Het verloop van de potentiële energie wijzigt niet significant met het isotoop substitutie-effect.

6.7 Bereken het hoogst mogelijke hypothetische kinetisch isotoop effect bij de temperatuur van het menselijk lichaam, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, voor de gegeven hydrolysereactie. Je mag aannemen dat de relevante stikstof- en koolstofatomen tegelijkertijd worden vervangen, ^{14}N door de ^{15}N -isotoop en ^{12}C door de ^{13}C -isotoop. Ga ervan uit dat enkel de nulpunt vibratie-energie de snelheidsconstanten beïnvloedt. Neem aan dat de molaire massa's van alle isotopen gehele getallen zijn. Gebruik bij alle stappen vijf significante cijfers.



6.8 Na het doorvoeren van de isotoopwisselingen blijkt dat de snelheden van de hydrolyses niet significant verschillend zijn. Welke van volgende stappen is hoogstwaarschijnlijk de snelheidsbepalende stap?

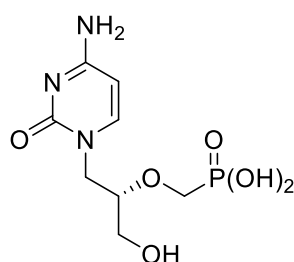
- Nucleofiele aanval van water op een geprotoneerde amide groep
- Splitsing van de C–N binding
- Protonering van het gyromitrine molecuul



Opgave 7	Vraag	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	Totaal
	Max.score	10	6	15	9	11	6	57
7% van het totaal	Score							

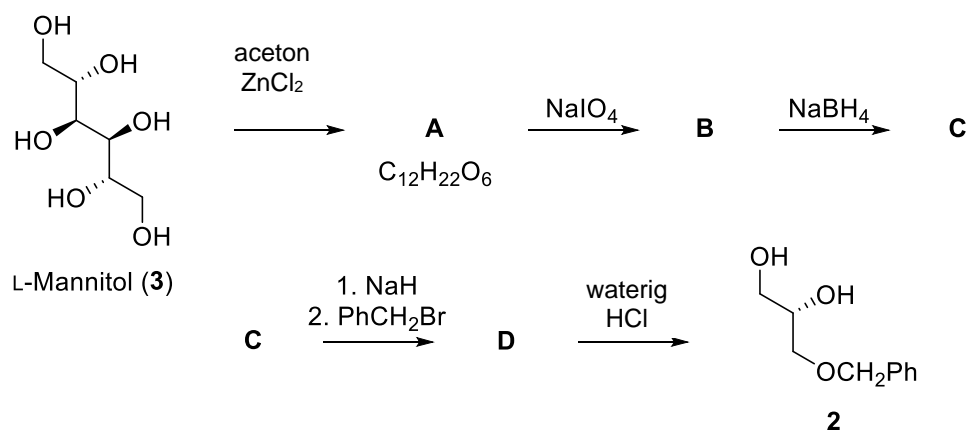
Opgave 7. Cidofovir

Cidofovir (**1**), oorspronkelijk ontwikkeld en gesynthetiseerd door de groep van Professor Holy in het voormalige Tsjechoslowakije, is een nucleotide met een antivirale activiteit. Het wordt gebruikt bij de behandeling van virale infecties, overwegend bij patiënten met AIDS.



Cidofovir (**1**)

Het belangrijkste intermediair in de synthese van cidofovir is het optisch zuivere diol **2** dat bereid kan worden uit L-mannitol (**3**).



7.1 Teken de structuurformules van de verbindingen **A–D**, inclusief de stereochemie. Eén molecuul **A** levert twee moleculen **B** op.

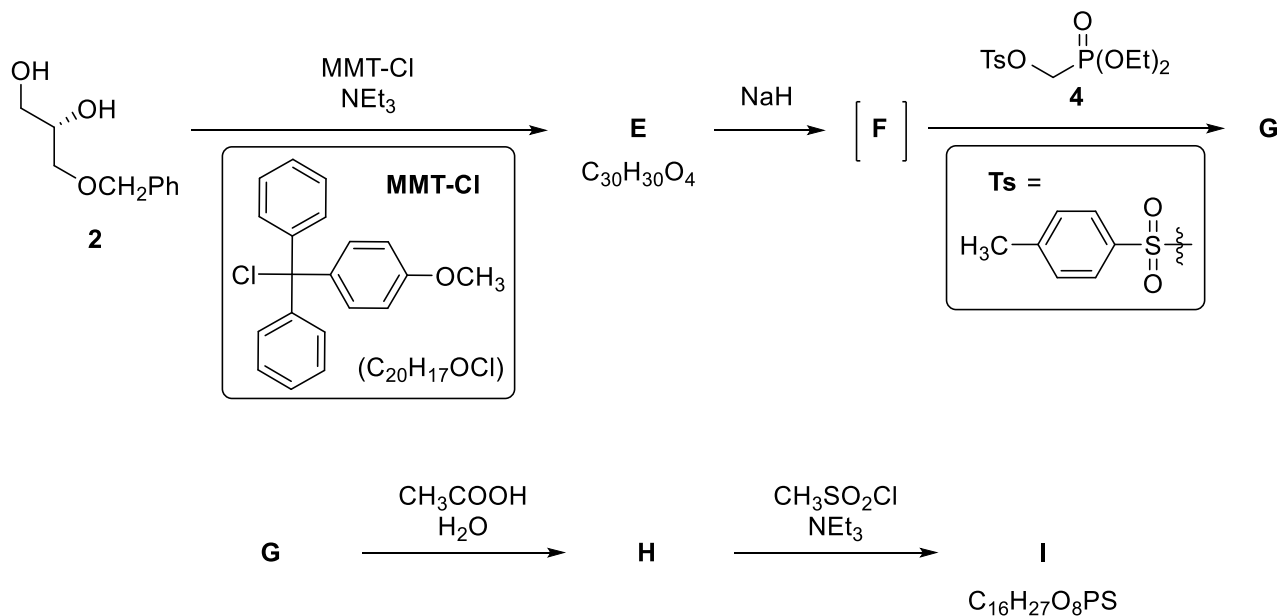
<p>A</p> <p style="text-align: center;">$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$</p>	<p>B</p>
<p>C</p>	<p>D</p>



- 7.2 Teken de structuurformules van alle mogelijke alternatieve stereo-isomeren van verbinding **3** die gebruikt kunnen worden bij hetzelfde reactieschema zodat enkel product **2** wordt gevormd.



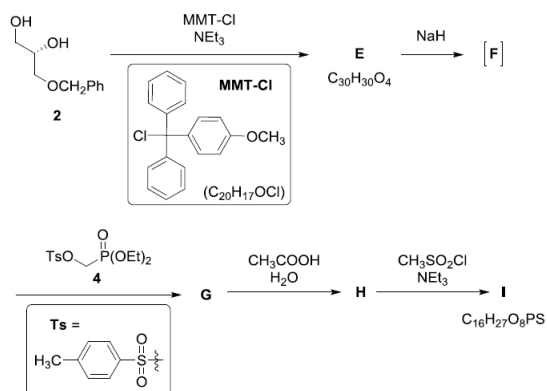
Diol **2** wordt verder gewijzigd en levert verbinding **I** op. De synthese van fosfonaat **4**, gebruikt om verbinding **F** om te zetten in **G**, wordt later besproken.





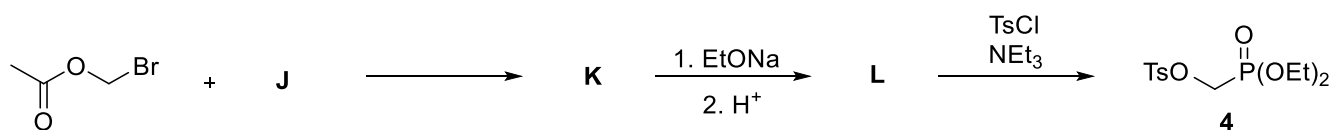
7.3 Teken de structuurformules van de verbindingen **E–I**, inclusief de stereochemie. Gebruik de afkorting MMT voor de (4-methoxyfenyl)difenylmethyl groep.

Het schema van de vorige pagina wordt hier herhaald ter verduidelijking.

**E** $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$ **F****G****H****I** $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{PS}$



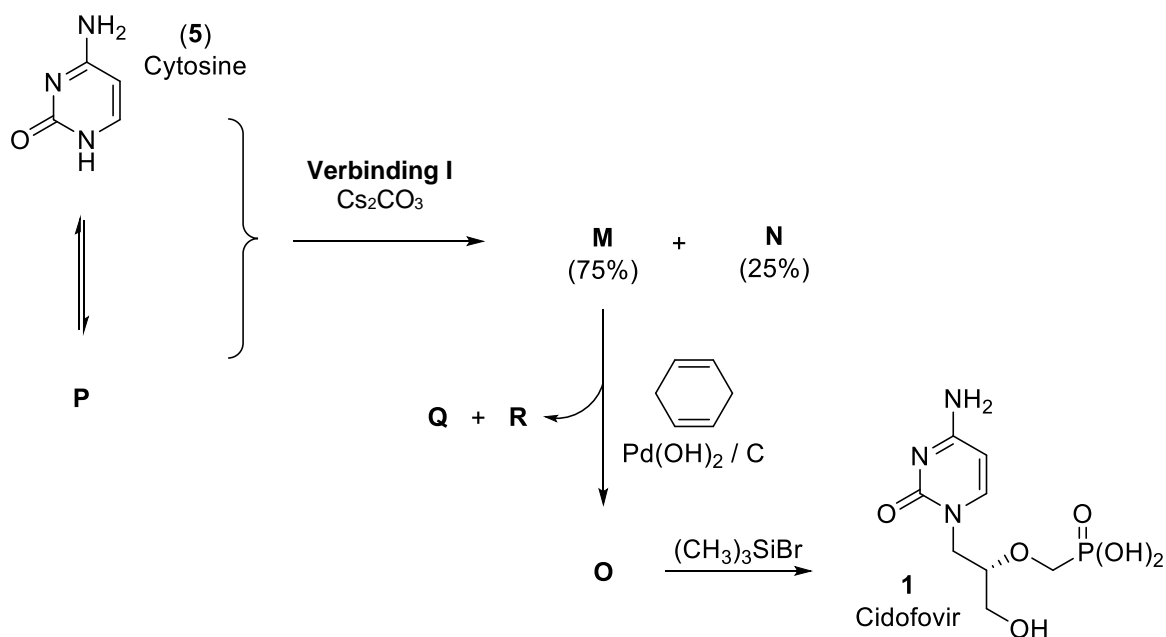
Fosfonaat **4** kan worden bereid via volgend schema:



7.4 Teken de structuurformules van de verbindingen **J–L**.

J	K
L	

De reactie van **I** (van vraag 7.3) met cytosine (**5**) leidt tot een 3:1 mengsel van de isomeren **M** en **N**. De vorming van deze twee producten is te begrijpen omdat cytosine (**5**) ook kan voorkomen als een aromatisch tautomeer **P**. De reactie van **M** met cyclohexa-1,4-dieen en palladiumhydroxide op koolstof levert verbinding **O** op. De fosfonaatester groep in verbinding **O** reageert met broomtrimethylsilaan en levert cidofovir (**1**) op.



- 7.5 Teken de structuurformules van de twee isomeren **M** en **N** en van de verbinding **O**, inclusief de stereochemie. Teken ook de structuurformule van het aromatisch tautomeer **P** van cytosine (5). Bij de omzetting van **M** naar **O** wordt de beschermende groep verwijderd.

M (75%)	N (25%)



O	P
----------	----------

7.6 Teken de structuurformules van de twee eenvoudige organische bijproducten **Q** en **R** die worden gevormd tijdens de omzetting van **M** naar **O**.

Q	van cyclohexadien	R	van de beschermende groep
----------	-------------------	----------	---------------------------

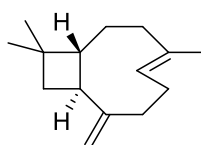


Opgave 8	Vraag	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Totaal
	Max. score	14	14	2	16	6	8	9	6	75
9% van het totaal	Score									

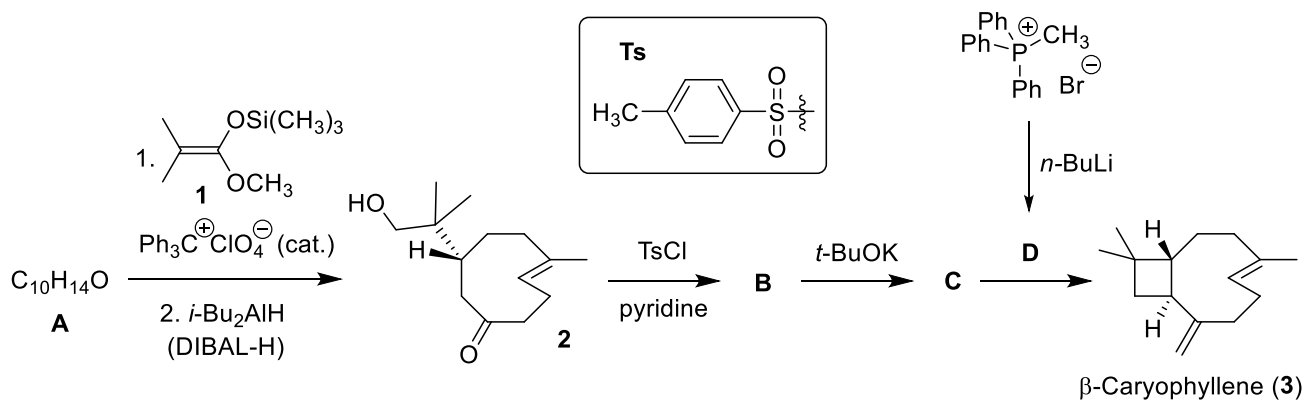
Opgave 8. Caryofylleen

β -Caryofylleen (**3**) is een natuurlijk voorkomend sesquiterpeen die terug te vinden is in de kruidnagelboom en in sommige typisch Tsjechische en Slowaakse planten zoals de hopplant of de kleinbladige linde.

Bij de synthese van β -caryofylleen wordt uitgegaan van één enkel enantiomeer van dienon **A**. De reactie van **A** met silylketeenacetaal **1** gevolgd door een onmiddellijke reductie en een behandeling met water levert keton **2** op. Dit intermediair ondergaat vervolgens een reactie met tosylchloride en levert verbinding **B** op. Een ringvorming in basisch milieu van **B** levert verbinding **C** op. Tenslotte levert de reactie van **C** met ylide **D** β -caryofylleen op.



β -Caryophyllene (**3**)

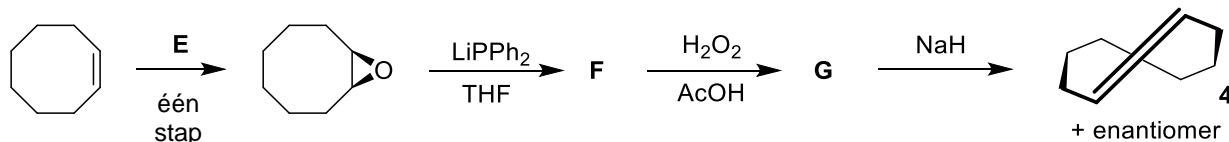


8.1 Teken de structuurformules van de verbindingen **A–D**, inclusief de juiste stereochemie. *Tip: Bij de omzetting van verbinding **A** naar verbinding **2** treedt silylketeenacetaal op als nucleofiel.*

<p>A $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$</p>	<p>B</p>
<p>C</p>	<p>D</p>



Eén van de dubbele bindingen in zowel verbinding **2** als in verbinding **3** bezit een *trans*-configuratie die voldoende stabiel is door de grootte van de ring. *trans*-Cyclo-octeen (**4**) is de kleinste ring die een *trans* dubbele binding kan bevatten. De verbinding kan worden bereid via volgend schema:

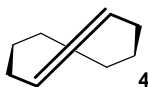


8.2 Teken de structuurformule van reagens **E** en van de intermediären **F** en **G**, inclusief de juiste stereochemie. Kruis voor de verbindingen **F** en **G** het gevolg voor de stereochemie aan.

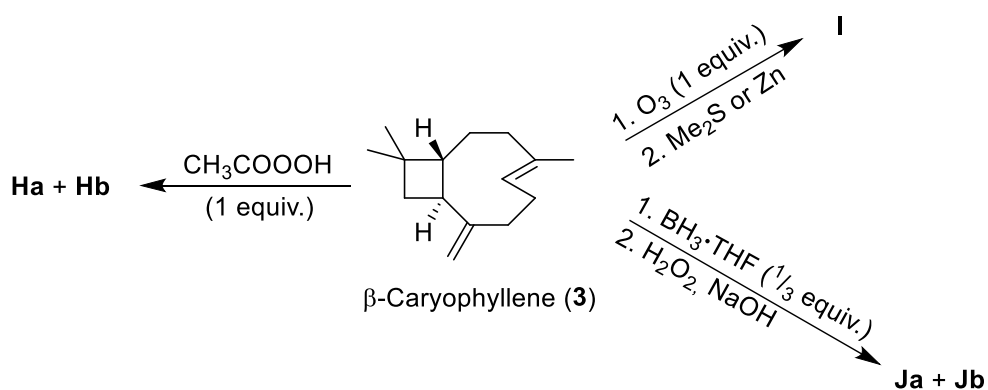
<p>E</p>	<p>F</p> <p> <input type="checkbox"/> achiraal <input type="checkbox"/> één enkel enantiomeer <input type="checkbox"/> racemisch mengsel <input type="checkbox"/> mengsel van diastereomeren </p>
<p>G</p> <p> <input type="checkbox"/> achiraal <input type="checkbox"/> één enkel enantiomeer <input type="checkbox"/> racemisch mengsel <input type="checkbox"/> mengsel van diastereomeren </p>	



8.3 Teken de structuurformule van het enantiomeer van cycloalkeen **4**.



De twee dubbele bindingen in β -caryofylleen vertonen een verschillende reactiviteit: de dubbele binding in de ring (endocyclisch) is meer reactief dan de andere (exocyclisch), ten gevolge van ringspanning.





- 8.4 Teken de structuurformules van de verbindingen **Ha + Hb**, **I** en **Ja + Jb**, inclusief de juiste stereochemie. *Tip: **Ha + Hb** en **Ja + Jb** zijn diastereomerenparen.*

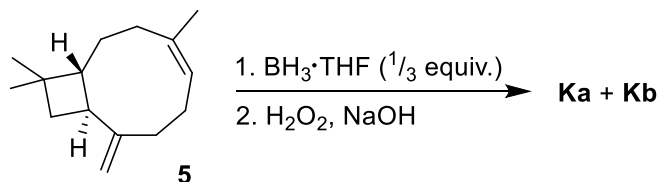
Ha + Hb

I

Ja + Jb



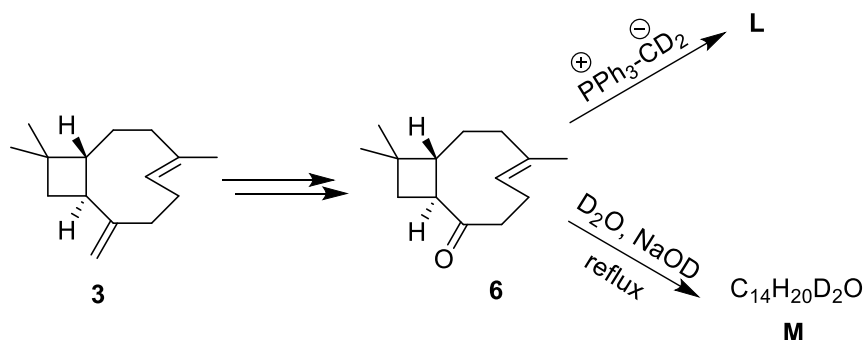
Interessant is dat de reactiviteit van de dubbele bindingen wordt omgedraaid wanneer isocaryofylleen (**5**) wordt gebruikt in plaats van β -caryofylleen (**3**).



8.5 Teken de structuurformules van de verbindingen **Ka** en **Kb**. *Tip: **Ka** + **Kb** zijn diastereomerenparen.*



Isotoop-gelabelde verbindingen zijn waardevolle instrumenten voor onderzoek van reactiemechanismen, structuurbepalingen en massa- of NMR-spectroscopische studies. Bekijk de synthese van enkele gelabelde verbindingen van derivaten van β -caryofylleen.

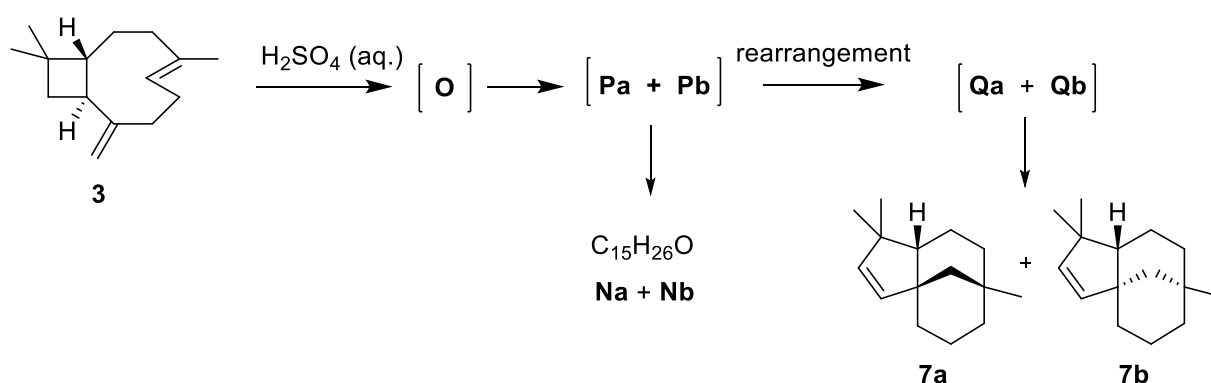




8.6 Teken de structuurformules van de verbindingen **L** en **M**.

L	M C₁₄H₂₀D₂O
----------	--

β -Caryofylleen (**3**) ondergaat een zuurgekatalyzeerde ringvorming met vorming van een complex mengsel van producten. In dit mengsel zijn de diastereomerenparen **Na** + **Nb** en de diastereomerenparen **7a** + **7b** de meest voorkomende. De reactie start met de protonering van de meer reactieve interne dubbele binding. Dit levert kation **O** op. Dit kation vormt een ring zonder de splitsing van een koolstof-koolstof enkelvoudige binding. Het resultaat is de vorming van de diastereomere tricyclische kationen **Pa** en **Pb**. Deze kationen ondergaan een hydratatie waarbij de alcoholen **Na** en **Nb** worden gevormd. In een alternatieve weg vormen de kationen **Pa** en **Pb**, met splitsing van een koolstof-koolstof enkelvoudige binding, zich om tot de kationen **Qa** en **Qb**. Deze kationen deprotoneren waarbij de verbindingen **7a** en **7b** worden gevormd.





8.7 Teken de structuurformules van de **drie** intermediairen **O**, **Pa**, **Qa** die leiden tot het diastereomeer **7a**.

O	Pa
Qa	

8.8 Teken de structuurformules van de diastereomeren **Na + Nb**.

Na + Nb	$C_{15}H_{26}O$
----------------	-----------------