



Algemene instructies



- Schrijf met een pen. Je rekenmachine mag niet programmeerbaar zijn.
- Deze toets bestaat uit **71 pagina's**, de algemene instructies niet meegeteld.
- Deze toets bestaat uit **9 opgaven**.
- Je hebt **5 uur** om de toets te maken
- **Begin** pas als het **START** signaal gegeven is.
- Alle antwoorden moeten worden ingevuld in de daartoe bestemde kaders op de **antwoordbladen**. Gebruik de achterkant van de pagina's van de toets als je kladpapier nodig hebt. Denk eraan dat antwoorden die geschreven zijn buiten de antwoordkaders niet beoordeeld zullen worden.
- Schrijf, indien nodig, de relevante berekeningen in de daartoe bestemde kaders. De maximumscore voor correcte antwoorden wordt alleen gegeven als de berekeningen ook gegeven zijn.
- De surveillant geeft **30 minuten** voor het **STOP** signaal een waarschuwing.
- Je **moet stoppen** met werken wanneer het **STOP** signaal gegeven wordt. Wanneer je dan niet stopt, wordt je toets nietig verklaard.
- Je kan de officiële Engelse versie van dit examen opvragen als er onduidelijkheden zijn.

- Je mag je plek niet verlaten zonder toestemming. Als je hulp nodig hebt (kapotte rekenmachine, wc-bezoek, etc), steek dan je hand op en wacht totdat een surveillant je komt helpen.

Veel succes!



Opgaven & Scores

Opgave No	Titel	Totale score	% van de totale score
1	Twee Turkse schoonheden: de Van kat en de Ankara kat	24	8
2	Er was eens ... een reactief intermediair	77	10
3	(±)-Coerulescine	51	8
4	Het draait om symmetrie!	66	10
5	Konya, Wortel, Bètacaroteen, Vitamine A, Imuunsysteem, Gezichtsvermogen	100	14
6	Thermodynamica via een interstellaire reis	80	12
7	Ftalocyaninen	85	12
8	Boorverbindingen en waterstofopslag	58	14
9	Kwantificering van zware metaalionen	100	12
	TOTAAL	641	100

Theory IChO 2020



G0-3

Dutch (Netherlands)

Auteurs

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*

Uitgever

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Fysische constanten en vergelijkingen

Constante van Avogadro	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante van Boltzmann	$k_B = 1.3807 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$
Universele gas constante	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Lichtsnelheid	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante van Planck	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante van Faraday	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Massa van een elektron	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standaarddruk	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosferische druk	$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Nul graden Celsius	273.15 K
1 picometer (pm)	10^{-12} m ; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometer (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Lading van een elektron	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Ideale gaswet	$PV = nRT$



Fysische constanten en vergelijkingen

Enthalpie	$H = U + PV$
Gibbs vrije energie	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Entropieverandering	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, waarin q_{rev} de warmte is voor het reversibele proces
Entropieverandering	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (voor isothermische expansie van een ideaal gas)
Vergelijking van Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Energie van een foton	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Geïntegreerde snelheidsvergelijking	
Nulde orde	$[A] = [A]_0 - kt$
Eerste orde	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Tweede orde	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Vergelijking van Arrhenius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Vergelijking van een lineaire calibratiecurve	$y = mx + n$
Wet van Lambert-Beer	$A = \epsilon lc$



Periodiek systeem der elementen

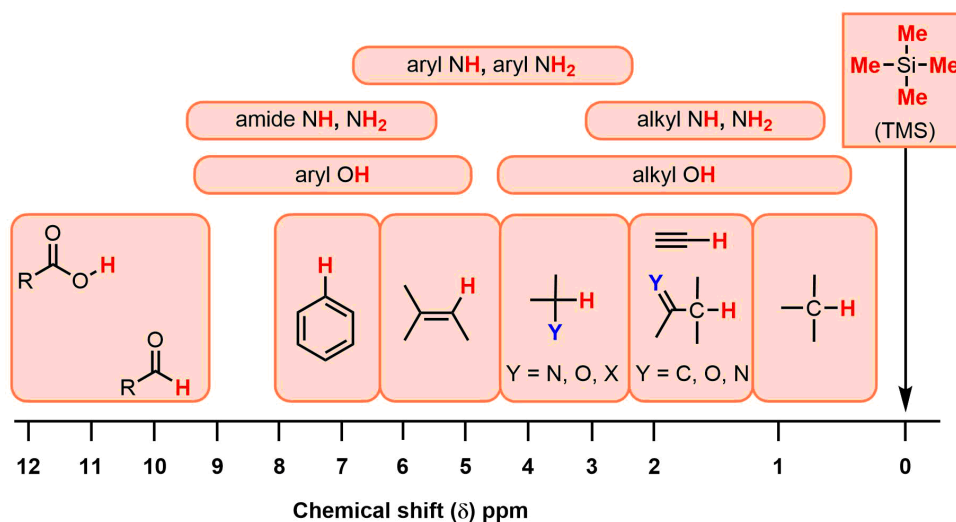
1																										18	
1 H 1.008	2		atomic number Symbol atomic weight													13	14	15	16	17	2 He 4.003						
3 Li 6.94	4 Be 9.01												5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18									
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 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 -

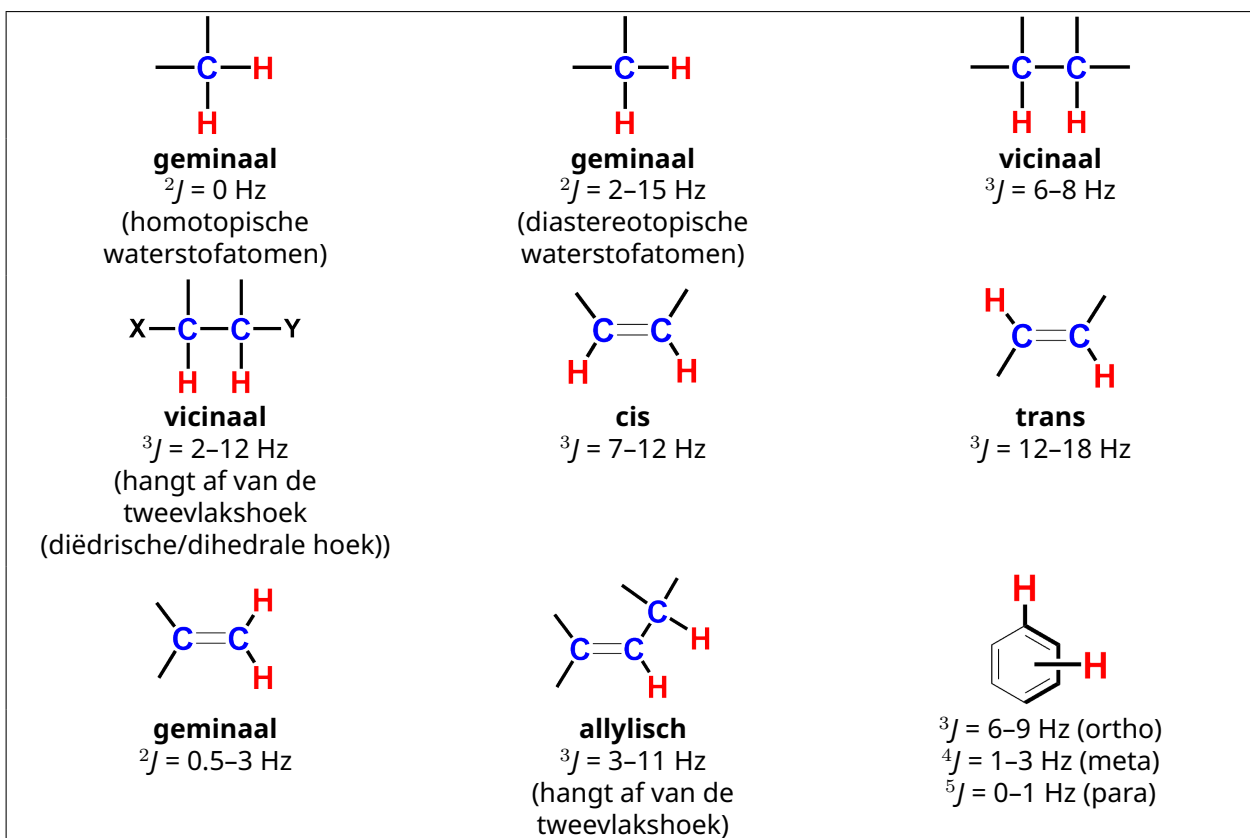


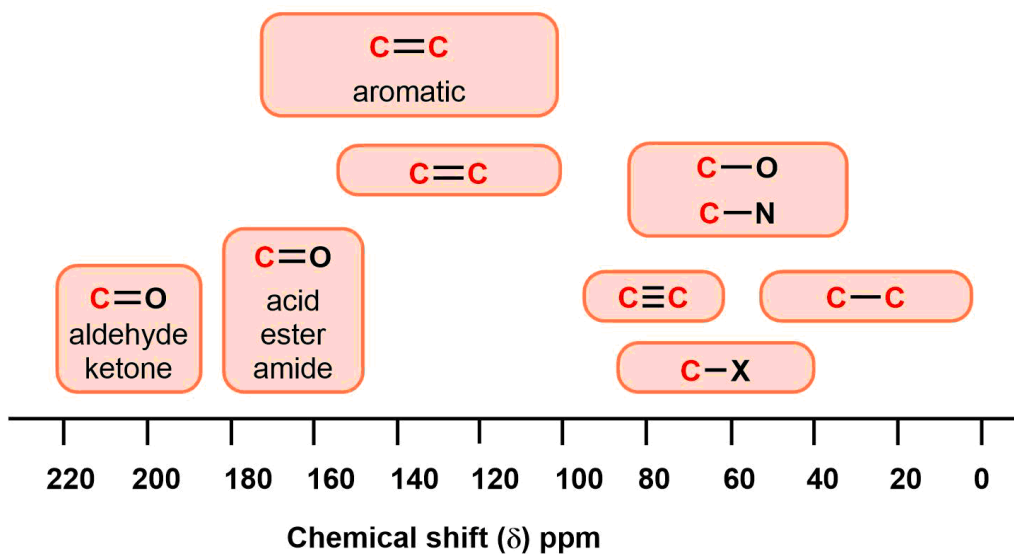
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

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



Typische koppelingsconstanten







IR Absorptie Frequentietabel

Functionele groep	Soort vibratie	Absorptie Frequentiegebied (cm^{-1})	Intensiteit
Alcohol			
O-H	(strek (= stretch), met waterstofbrug)	3600-3200	sterk, breed
	(strek, vrij)	3700-3500	sterk, scherp
C-O	strek	1150-1050	sterk
Alkaan			
C-H	strek	3000-2850	sterk
	buig (=bending)	1480-1350	variabel
Alkeen			
=C-H	strek	3100-3010	gemiddeld
	buig	1000-675	sterk
C=C	strek	1680-1620	variabel
Alkyl halide			
C-F	strek	1400-1000	sterk
C-Cl	strek	800-600	sterk
C-Br	strek	600-500	sterk
C-I	strek	500	sterk
Alkyn			
C-H	strek	3300	sterk, scherp
$\text{C}\equiv\text{C}$	strek	2260-2100	variabel, niet aanwezig in symmetrische alkyne



IR Absorptie Frequentietabel

Amine			
N-H	strek	3500-3300	gemiddeld (primaire aminen hebben twee banden; secundaire aminen hebben één band, meestal zeer zwak)
C-N	strek	1360-1080	gemiddeld-zwak
N-H	buig	1600	gemiddeld
Aromaat			
C-H	strek	3100-3000	gemiddeld
C=C	strek	1600-1400	gemiddeld-zwak, meerdere banden
Carbonyl			
C=O	strek	1820-1670	sterk
(Carbon)zuur			
C=O	strek	1725-1700	sterk
O-H	strek	3300-2500	sterk, erg breed
C-O	strek	1320-1210	sterk
Aldehyde			
C=O	strek	1740-1720	sterk
C-H	strek	2850-2820 & 2750-2720	gemiddeld, twee pieken
Amide			
C=O	strek	1690-1640	sterk
N-H	strek	3500-3100	niet-gesubstitueerde amiden hebben twee banden
	buig	1640-1550	

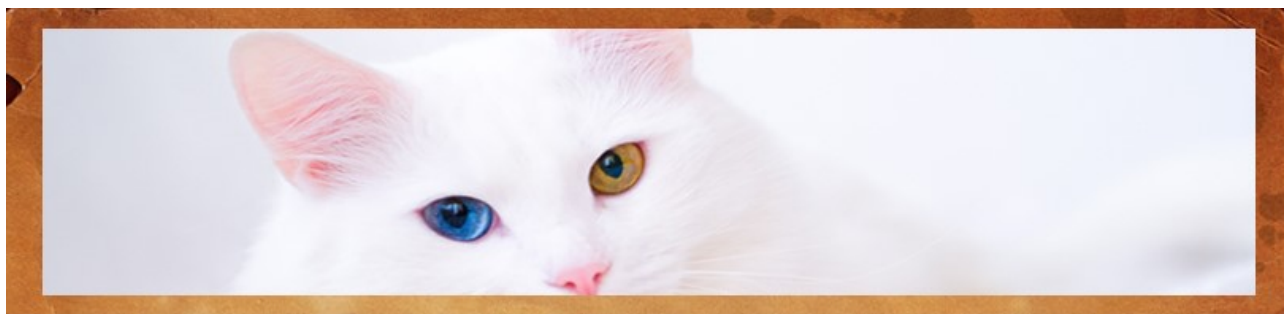


IR Absorptie Frequentietabel

Anhydride			
C=O	strek	1830-1800 & 1775-1740	twee banden
Ester			
C=O	strek	1750-1735	sterk
C-O	strek	1300-1000	twee of meer banden
Keton			
acyclisch	strek	1725-1705	sterk
cyclisch	strek	driering - 1850	sterk
	strek	vierring - 1780	sterk
	strek	vijfkring - 1745	sterk
	strek	zesring - 1715	sterk
	strek	zevenring - 1705	sterk
α, β -onverzadigd	strek	1685-1665	sterk
conjugatie verschuift absorpties naar lagere golfgetallen			
arylketon	strek	1700-1680	sterk
Ether			
C-O	strek	1300-1000 (1150-1070)	sterk
Nitril			
C \equiv N	strek	2260-2210	gemiddeld
Nitro			
N-O	strek	1560-1515 & 1385-1345	sterk, twee banden



Twee Turkse schoonheden: de Van kat en de Ankara kat



De mooiste kattensoort, de Van kat, is een zuivere raskat die alleen in de buurt van het Vanmeer voorkomt. Een andere inheemse kattensoort is de Ankara kat. Beide soorten behoren tot de Angora katten. Hun belangrijkste kenmerk is dat hun ogen verschillend van kleur zijn.

Van cat



Ankara cat

*Nepeta cataria* (catnip)

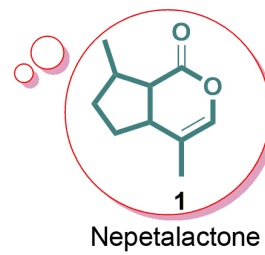
Net als mensen zijn katten soms gestrest en boos. En zoals mensen gelukkig kunnen worden gemaakt door melatonine, kan de stress bij katten worden verminderd dankzij een natuurlijk product, waar ze ook nog eens een gelukkig gevoel bij krijgen. Nepetalacton is zo'n product. Het is een organische verbinding die kan worden geïsoleerd uit kattenkruid (catnip, *Nepeta cataria*).

Nepetalacton is een bicyclisch monoterpenoïde, afgeleid van isopreen. Er zitten tien koolstofatomen in een molecuul en het molecuul bestaat uit twee samengesmolten ringen: een cyclopentaanring en een lactonring.

Cat eating catnip in the garden

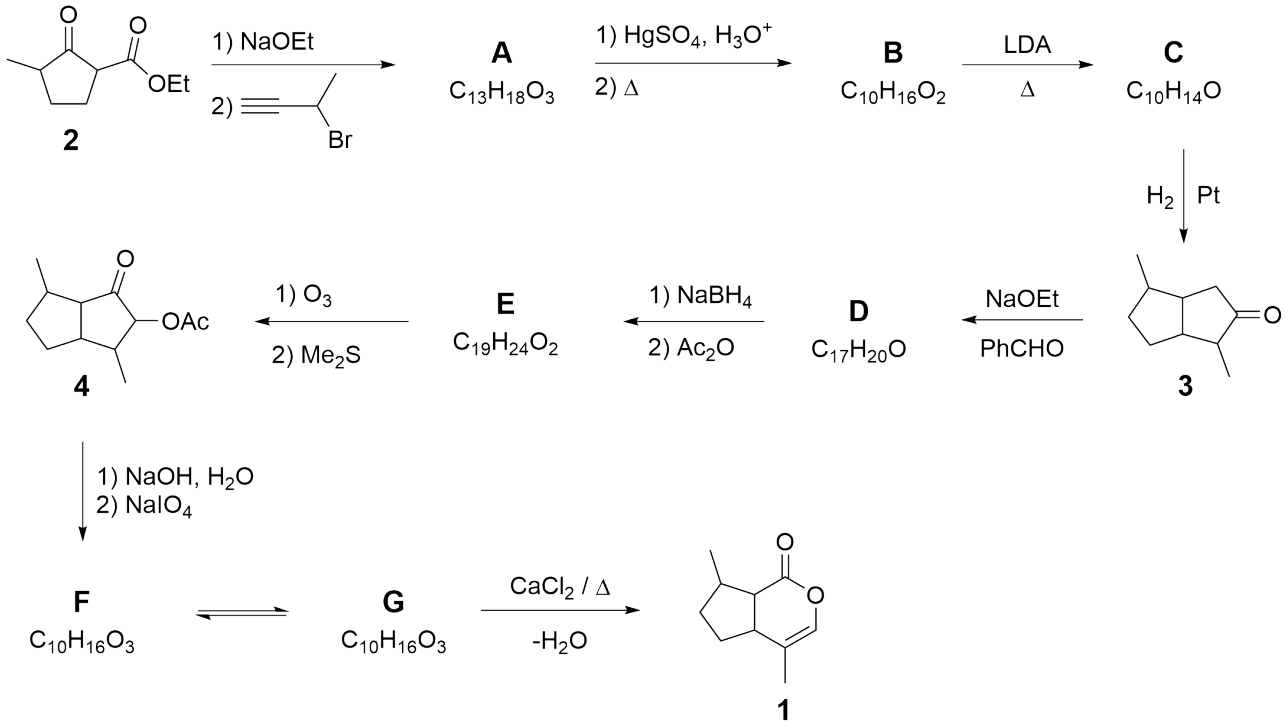


Cat's dream





De totale synthese van nepetalacton:



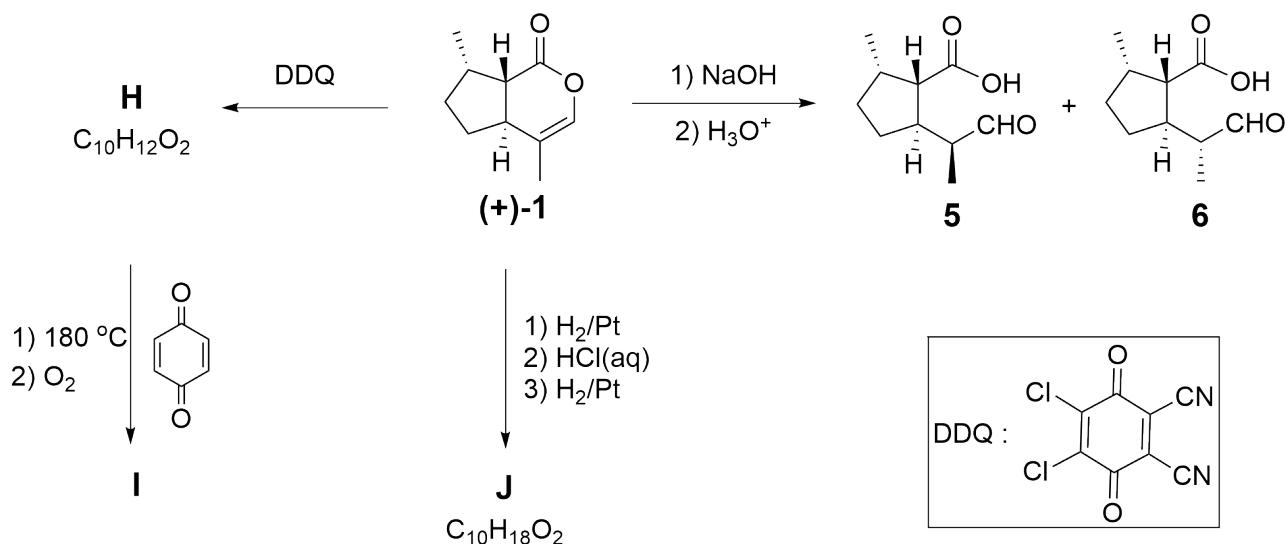
1.1 Het bovenstaande schema beschrijft de totale synthese van nepetalacton. 14.0pt
Teken de structuurformules van **A–G**. Houd geen rekening met stereochemie.

Hints:

- In het IR spectrum van verbinding **A** komt een sterke, scherpe band voor bij 3300 cm^{-1} .
- **A**, **B**, en **F** zijn monocyclisch, terwijl **C**, **D**, **E**, en **G** bicyclische verbindingen zijn.
- In het $^1\text{H-NMR}$ spectrum van **F** komt een doublet bij $\sim 9.8 \text{ ppm}$ voor.



Reacties van nepetalacton:



In het bovenstaande schema staan een paar reacties van één van de enantiomeren van nepetalacton **1**. Van de reactieproducten worden er drie (**5**, **6** en **J**) in de industrie gebruikt als insectenwerend middel.

1.2 Welke van de beweringen in je antwoordblad is/zijn juist voor de relatie tussen **5** en **6**? Zet een vinkje in het vakje naast het/de juiste antwoord(en). 4.0pt

Bij de reactie van **1** met DDQ ontstaat een sterk geconjugeerde verbinding **H**.

Wanneer verbinding **H** wordt verhit met *p*-chinon ontstaat een verbinding **I** met een molaire massa van 226.28 g/mol.

1.3 Teken de structuurformules van **H**, **I**, en **J**. Geef hierin ook de stereochemie aan. 6.0pt

Hints:

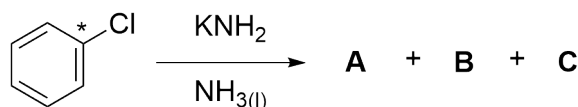
- Tijdens de vorming van **I**, treden achtereenvolgens pericyclische reacties en een oxidatiereactie (vanwege de aanwezigheid van O_2) op. Tevens ontstaat een welbekend gas.
- In het IR spectrum van **J** komt een sterke en zeer brede band voor tussen 3300 en 2500 cm^{-1} .



Er was eens ... een reactief intermediair

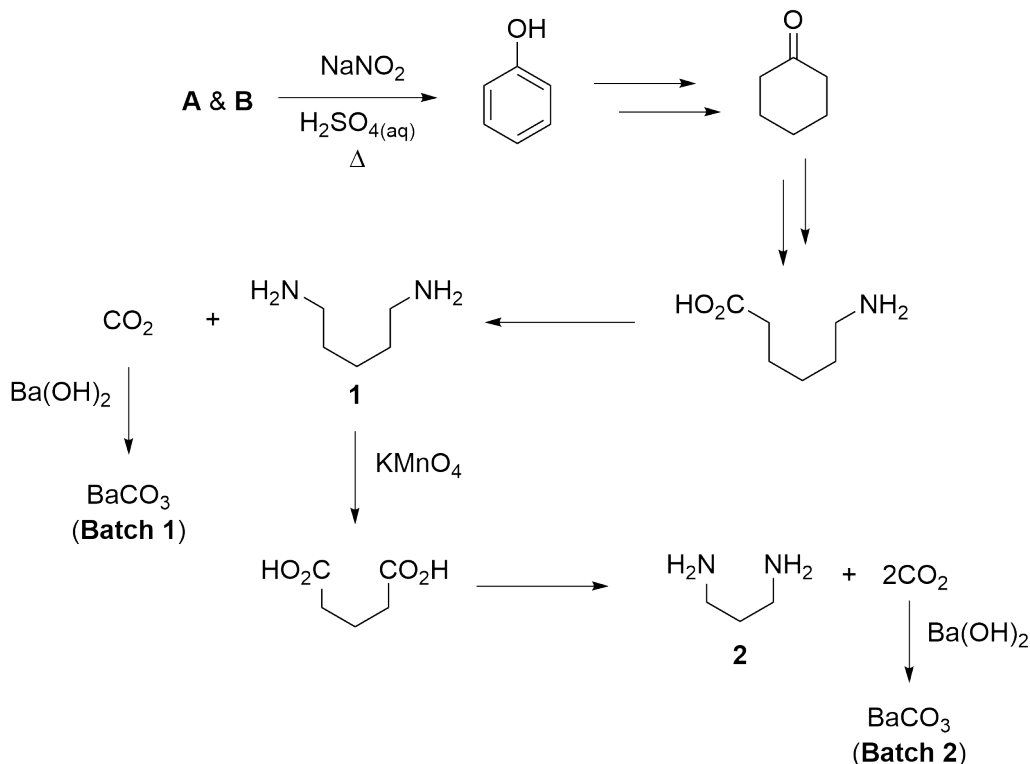
Arynen vormen een speciale klasse reactieve intermediairen. Het eerste experimentele bewijs voor de structuur van een aryn (benzyn) werd geleverd in 1953, dankzij elegante labelingsexperimenten van John D. Roberts en collega's.

In een zo'n experiment werd chloorbenzeen gebruikt waarvan het koolstofatoom op positie 1 gelabeld was met radioactief ^{14}C . Reactie met KNH_2 in vloeibaar NH_3 leverde de isotoopisomeren **A** en **B** in vrijwel gelijke hoeveelheden, alsmede een anorganisch zout **C**. Deze reactie voltrekt zich door de vorming van aryn-intermediair **D**.



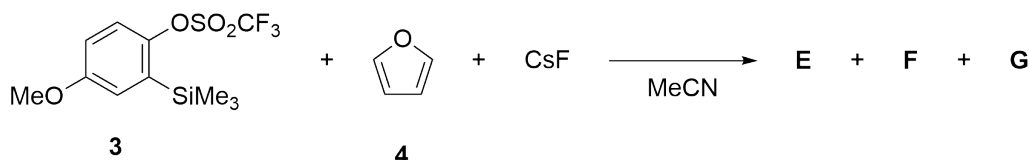
- 2.1** **Teken** de structuurfomules van **A**, **B** en **D** en **geef** de molecuulformule van van **C**. **Geef** hierin de positie(s) van ^{14}C -gelabelde koolstofatomen met een ster(*) **aan** indien van toepassing. 7.0pt

De/Het ^{14}C -gelabelde product(en) kon(den) geanalyseerd worden door middel van degradatie-experimenten (zie het schema op de volgende pagina; de ^{14}C -labels zijn hierin niet afgebeeld). Hierbij werd gekeken naar de radioactiviteit van tussenproducten en eindproducten.



2.2 Voor welke tussenproducten en eindproducten mag je hier radioactiviteit verwachten? **Zet een vinkje** in het vakje voor het/de juiste antwoord(en) op het antwoordblad. 9.0pt

Kobayashi en collega's hebben een methode ontwikkeld waarbij de productie van arynes opgewekt wordt door F^- . Met deze methode reageert benzeenderivaat **3** met furan (**4**) in aanwezigheid van CsF , waarbij **E**, **F**, en **G** gevormd worden.



- Verbrandingsanalyse van **E** leverde de volgende atoomsamenstelling op: 75.8% koolstof, 5.8% waterstof, en 18.4% zuurstof.
- **E** heeft geen proton dat uitwisselt met D_2O in het ^1H -NMR spectrum.
- **F** is een ionogene verbinding.

2.3 **Geef** de structuren van **E**, **F**, en **G** (houd geen rekening met stereochemie). 8.0pt

Bij afwezigheid van een nucleofiel of een vangreagens (eng.: trapping agent) kunnen arynen [2+2] cyclodimerisatie of [2+2+2] cyclotrimerisatie ondergaan bij geschikte omstandigheden. Het arynderivaat dat



wordt verkregen uit **3** met één equivalent CsF in MeCN kan, in principe, vier verschillende dimerisatie- en trimerisatieproducten geven (**H-K**).

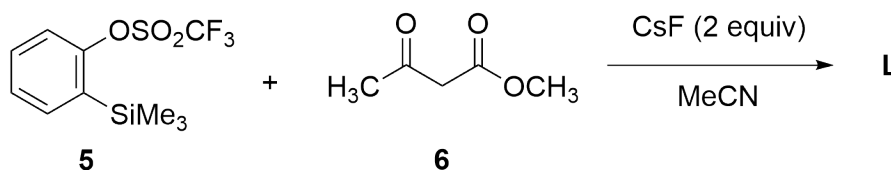
- Een molecuul **H** heeft twee symmetrievlakken.
- van **I** worden 21 pieken in het ^{13}C -NMR spectrum verwacht.
- **I** en **J** bevatten beiden een m/z waarde van 318.1 in hun massaspectra.

2.4 Geef de structuurformules van **H-K**.

16pt

Wanneer **5** reageert met β -ketoester **6** in aanwezigheid van 2 equivalenten CsF bij 80 °C, wordt **L** als hoofdproduct verkregen. De ^1H -NMR en ^{13}C -NMR data voor **L**, gemeten in CDCl_3 , zijn:

- ^1H -NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



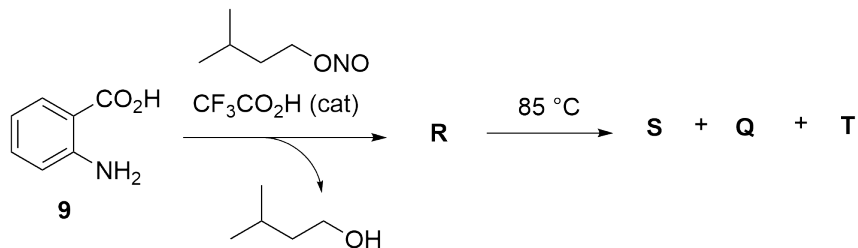
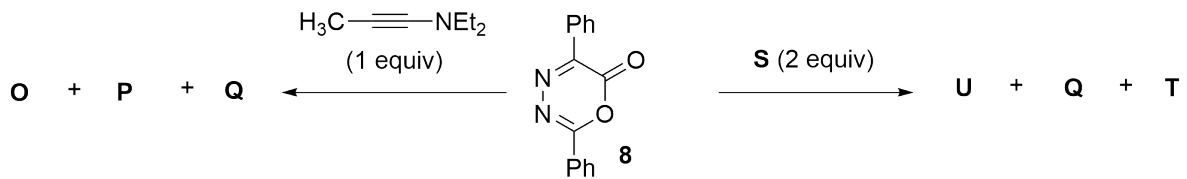
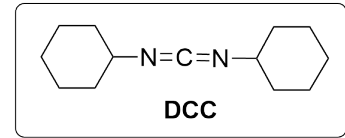
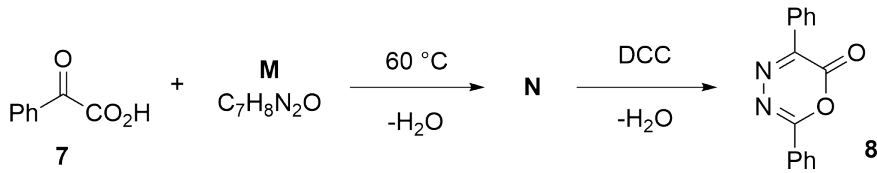
2.5 Geef de structuurformule van **L**.

5.0pt

- 2.6** Welke bewering(en) op het antwoordblad beschrijven de functie(s) van CsF in de reactie van vraag **2.5**? **Zet** een vinkje in het vakje voor het/de juiste antwoord(en).
- De pK_z waarden van HF en β -ketoester **6** in dimethylsulfoxide (DMSO) zijn respectievelijk ongeveer 15 and 14.

Het diazapyronderivaat **8** is bruikbaar gebleken voor het maken van verscheidene cyclische structuren. De bereiding uit phenylglyoxylzuur (**7**) en het gebruik in twee verschillende reacties zijn hierna beschreven:

- **Q** en **T** zijn gassen onder omgevingsomstandigheden.
- **O** en **P** zijn structuurisomeren.
- **Q** heeft geen signalen in het IR-spectrum.
- Het verhitten van 1 mol **R** bij 85 °C levert 1 mol reactief intermediair **S**.
- Reactie van **8** met twee equivalenten **S** geeft **U**, **Q**, en **T**.

**voetnoot:**

equiv= equivalent

cat= katalysator

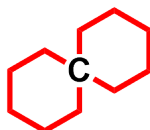
2.7 Geef de structuren van **M-U**.

28.0pt



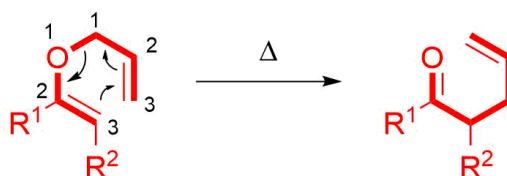
(±)-Coerulescine

Een spiroverbinding is een organische verbinding die ringen bevat die verbonden zijn met één gezamenlijk atoom (spiro-atoom), zoals het vetgedrukte koolstofatoom in het figuur hieronder. Het spiro[pyrrolidine-3,3'-oxindool] ringsysteem is een structuur die in verschillende cytostatische alkaloiden en onnatuurlijke verbindingen zit. Coerulescine (**1**) en horsfiline zijn de eenvoudigste leden van deze subfamilie, die verschillende biologische activiteiten vertoont. Ze kunnen gesynthetiseerd worden volgens de route hieronder.



Een Claisen-omlegging is een [3,3]-sigmatrope omlegging en een krachtige reactie om koolstof-koolstofbindingen te vormen, waarbij een allyl vinyl ether thermisch wordt omgezet tot een onverzadigde carbonylverbinding, zoals te zien is in het schema hieronder. Wanneer verbinding **A** wordt verwarmd, ondergaat deze een Claisen-omlegging waarin carbonylverbinding **B** wordt gevormd.

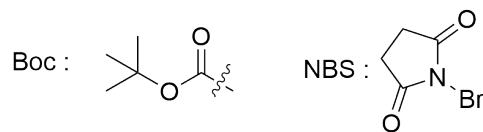
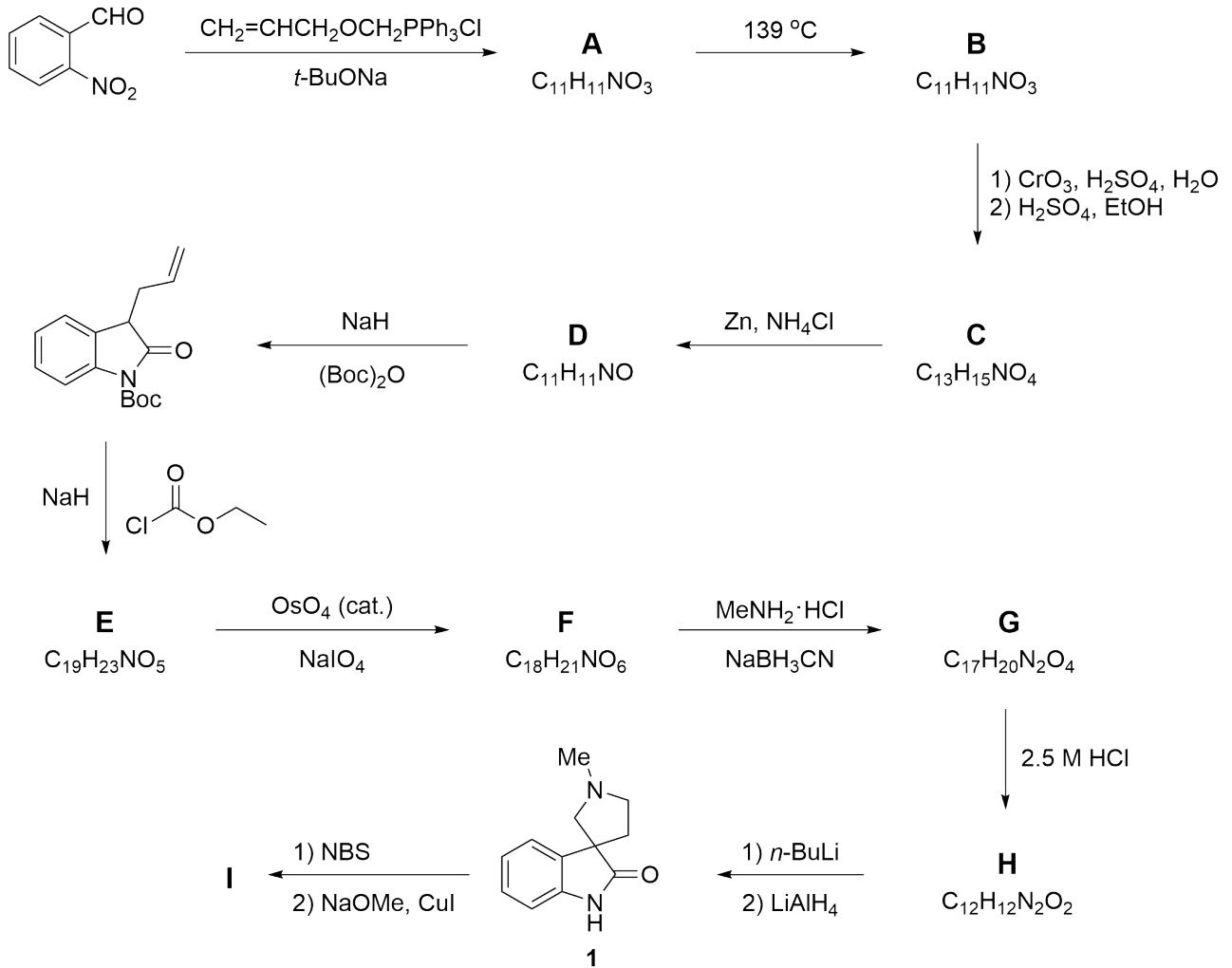
In deze gehele opgave hoef je in je antwoorden geen rekening te houden met stereochemie.





Q3-2

Dutch (Netherlands)





- 3.1 **Teken** de structuurformules van **A** en **B**. 8.0pt
- **A** is een onscheidbaar mengsel van *cis/trans* isomeren.
 - **B** heeft een IR absorptie bij 1726 cm^{-1} .

- 3.2 **Teken** de structuurformules van **C**, **D**, **E** en **F**. 16.0pt
- **D-F** hebben een bicyclische structuur.

- 3.3 **Kies** de juiste volgorde van de stappen voor de omzetting van **F** tot **G**. 4.0pt

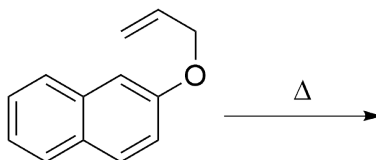
- 3.4 **Teken** de structuurformules van **G** en **H** (beide zijn spiroverbindingen). 8.0pt

- 3.5 **Teken** de structuurformule van het intermediair dat wordt gevormd na het toevoegen van *n*-BuLi in de stap **H** → **coerulescine (1)**. 5.0pt

Coerulescine (1) geeft het gebromeerde derivaat wanneer het met *N*-broomsuccinimide (NBS) wordt behandeld. Dit geeft vervolgens **horsfiline (I)**, in een opbrengst van 60%, wanneer het met natriummethoxide wordt verwarmd in aanwezigheid van koper(I)jodide.

- 3.6 **Kies** de juiste structuur voor verbinding **I** die hoort bij de volgende geselecteerde $^1\text{H-NMR}$ 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

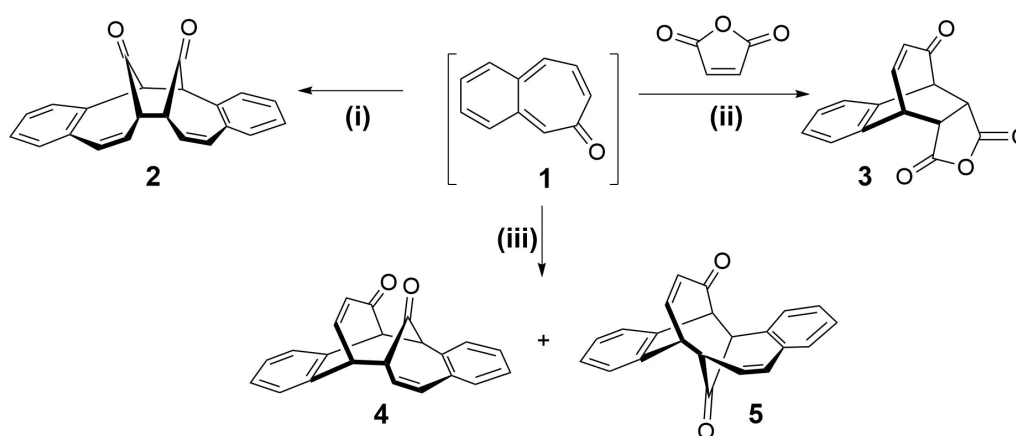
- 3.7 Wanneer de allylether van 2-naftol wordt verwarmd, vindt een sigmatrope omlegging plaats. **Teken** de structuurformule van het hoofdproduct van deze reactie. 5.0pt





Het draait om symmetrie!

Binnen de organische chemie zijn er zijn talloze reactiemechanismen waarbij een cyclisch tussenproduct een rol speelt. Deze reacties zijn geclassificeerd als pericyclische reacties. Om aspecten van de stereochemie en de activeringsenergie van pericyclische reacties te beredeneren wordt gebruik gemaakt van de Woodward-Hoffmann regels, ontwikkeld door Robert B. Woodward en Roald Hoffmann.



Woodward-Hoffmann regels				
Aantal elektronen	Elektrocyclische reacties		Cycloaddities	
	Thermisch (Δ)	Fotochemisch ($h\nu$)	Thermisch (Δ)	Fotochemisch ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Conrotatorische rotatie (con)	Disrotatorische rotatie	Benadeeld	Bevoordeeld
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatorische rotatie (dis)	Conrotatorische rotatie	Bevoordeeld	Benadeeld

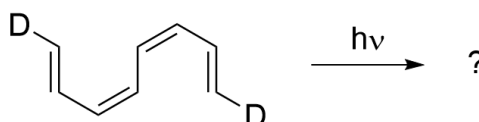
- 4.1** **Vul** de tabel op het antwoordblad volledig in voor de reacties (i)–(iii) of de producten **2**–**5**. Bepaal in de tweede kolom voor elk geval de getallen die op de plaats van het vraagteken moeten komen en in de derde kolom of het via Δ of $h\nu$ verloopt. 12.0pt

Er zijn drie mogelijke benzotropon isomeren. Hoewel twee van de benzotropon isomeren geïsoleerd zijn, is 3,4-benzotropon (**1**) nog niet geïsoleerd. De instabiliteit hiervan komt door de *o*-chinon structuur van **1** doordat het geen zesvoudig elektronensysteem heeft in de benzeenring.

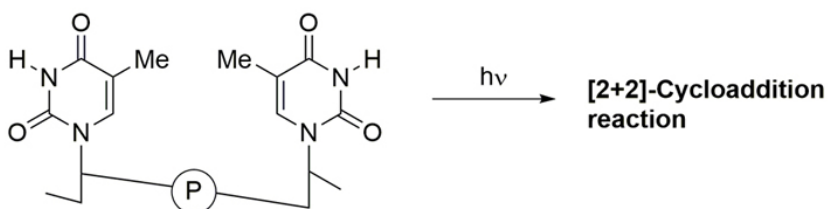
- 4.2** **Teken** de structuurformules van de stabiele benzotropon isomeren **A** (met 6 signalen in het ^{13}C -NMR) en **B** (met 11 signalen in het ^{13}C -NMR). 6.0pt



- 4.3 Wanneer het onderstaand tetraeen reageert onder fotochemische condities kan/kunnen symmetrie-toegestane product(en) ontstaan van drie verschillende ringgroottes volgens de Woodward-Hoffmann regels. Zet een vinkje bij het juiste antwoord op elke regel. 6.0pt

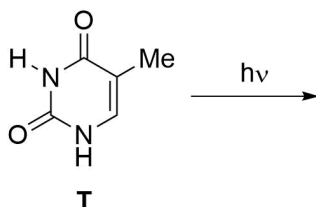


Prof. Dr. Aziz Sancar



De Nobelprijs voor Scheikunde 2015 is toegekend aan de Turkse wetenschapper Aziz Sancar, de Zweedse wetenschapper Tomas Lindahl en de Amerikaanse wetenschapper Paul Modrich voor hun "mechanistische studies van DNA-reparatie". Pyrimidine basen in het DNA kunnen een fotochemische **[2+2]-cycloadditie** (zie het figuur hierboven) ondergaan onder invloed van UV licht dat op de huid van een persoon komt. Hierdoor raakt het DNA beschadigd, wat uiteindelijk huidkanker kan veroorzaken. Het onderzoek van Professor Aziz Sancar richtte zich op het DNA-reparatie mechanisme voor dit type beschadiging.

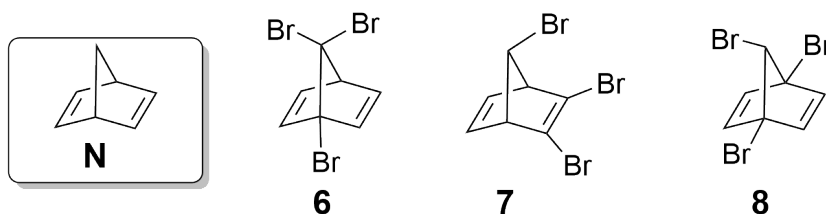
Thymine (**T**) is één van de nucleïnebasen die zo'n fotochemische reactie onder invloed van UV licht kan ondergaan. Neem aan dat je een oplossing hebt van losse thymine moleculen die bestraald wordt met UV licht.





- 4.4** **Teken** de structuurformules van **alle mogelijke producten** van deze reactie tussen twee losse thymine (**T**) moleculen. Houd hierbij rekening met stereochemie. **Omcirkel** het product / de producten die chiraal is/zijn. Het is voldoende slechts één enantiomeer van een enantiomerenpaar te tekenen. Let op: alleen C=C bindingen nemen deel aan deze reactie. 16.0pt

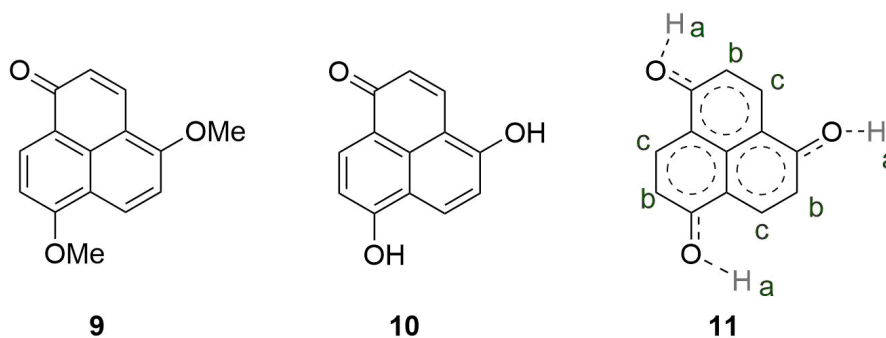
In de literatuur zijn vele verschillende gehalogeneerde derivaten bekend van norbornadien (**N**). Tribroom-norbornadien ($C_7H_5Br_3$) heeft zes achirale (meso) isomeren. Drie van deze isomeren (**6**, **7**, en **8**) zijn hieronder weergegeven.



- 4.5** Hoeveel signalen verwacht je in de ^{13}C -NMR spectra van de isomeren **6**, **7**, en **8**? **Vul** het aantal in in de vakjes op het antwoordblad. 9.0pt

- 4.6** **Teken** de structuurformules van de overige achirale (meso) tribroom-norbornadien ($C_7H_5Br_3$) isomeren (**C**, **D**, en **E**) die bestaan naast de isomeren **6**–**8**. Maak hiervoor de gegeven onvolledige structuren op het antwoordblad af. 9.0pt

Het NMR spectrum van ether **9** is ingewikkeld. De twee MeO-groepen verschillen van elkaar net als alle waterstofatomen aan de ringen. Difenol **10** daarentegen heeft een heel simpel NMR spectrum. Het bevat slechts drie type protonen (aangegeven met a, b en c). Een aannemelijke gemiddelde structuur die uiting geeft aan alle bestaande resonantiestructuren en de symmetrie van het molecuul is weergegeven in **11**.

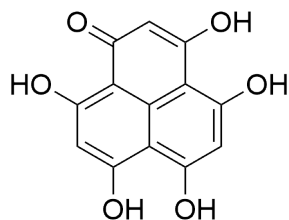


- 4.7** Hoeveel signalen verwacht je in de ^{13}C - en de 1H -NMR spectra van **12** en **13**? Zie de structuurformules hierna. 8.0pt

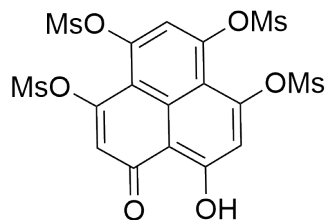


Q4-4

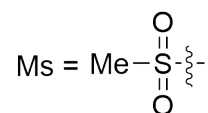
Dutch (Netherlands)



12

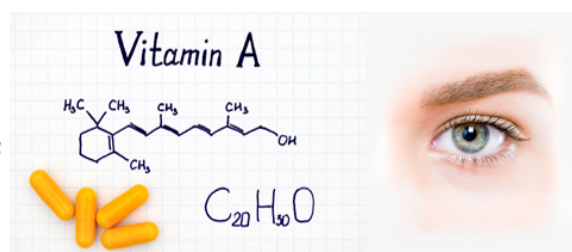


13





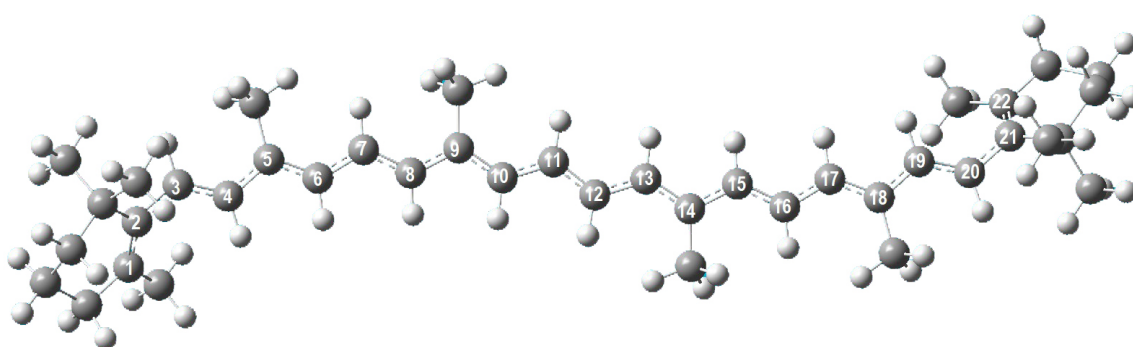
Konya, Wortel, Bètacaroteen, Vitamine A, Imuunsysteem, Gezichtsvermogen



Mevlana (Rumi) was een groot mysticus en soefi-dichter die op het einde van zijn dagen in Konya in de 13^e eeuw leefde. Het indirecte belang van Konya voor de scheikunde is dat de stad voor 65% van de wortelproductie van het land zorgt, waaruit een van de essentiële vitamines (vitamine A) wordt verkregen.

Wortelen zijn een belangrijke bron van β -caroteen, dat voor de oranje kleur van de groente zorgt. Dit molecuul is een rood-oranje pigment dat in de natuur voorkomt in planten en fruit en is een provitamine A carotenoïde. Het wordt omgezet tot vitamine A, dat essentieel is voor een normale groei en ontwikkeling, het immuunsysteem en het gezichtsvermogen.

β -Caroteen heeft een lange polyeen-keten bestaande uit 22 koolstofatomen. Het is een geconjugeerd π -systeem, met afwisselend enkele en dubbele bindingen. De experimentele golflengte van het absorptie-maximum (λ_{max}) is 455 nm. We nemen aan dat alle bindingen tussen C_1 en C_{22} geconjugeerde bindingen zijn. Er zijn 22 π -electronen in het molecuul (Figuur 1).



Figuur 1. Bol-staaf-model van de structuur van β -caroteen. De grijze en witte bollen stellen respectievelijk de koolstof- en waterstofatomen voor. De genummerde koolstofatomen horen bij het lineaire geconjugeerde π -segment van het molecuul.

In een grove benadering wordt aangenomen dat de elektronen in de C $2p_z$ orbitalen, die loodrecht op het molecuulvlak staan, langs het hele molecuul bewegen, zonder interactie met elkaar. Het zijn, als het ware, afzonderlijke deeltjes die zijn opgesloten in een molecuul en langs de x-as in één dimensie bewegen. Deze eigenschappen van π -elektronen maakt ze geschikt om met het eenvoudigste model, genaamd het **deeltje in een één-dimensionaal doosje** model, beschreven te worden.

De golf functie en de energieën van de gekwantiseerde niveaus voor een elektron dat beweegt in een



één-dimensionaal doosje met oneindig hoge potentiaal-wanden, zijn hieronder gegeven:

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

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

waarbij n het kwantumgetal is, $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ en L de lengte van het doosje.

In twee dimensies wordt, binnen het raamwerk van de benadering van onafhankelijke deeltjes, de golf-functie uitgedrukt als een product van één-dimensionale golf-functies, en de energie is uitgedrukt als een som van één-dimensionale energieën. De energieniveaus van het rechthoekige twee-dimensionale doosje zijn hieronder gegeven:

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

waarbij n_x en n_y de kwantumgetallen zijn. Deze zijn beide positieve, gehele getallen. L_x en L_y zijn de afmetingen van het doosje in het 2D model. Het zijn positieve getallen.

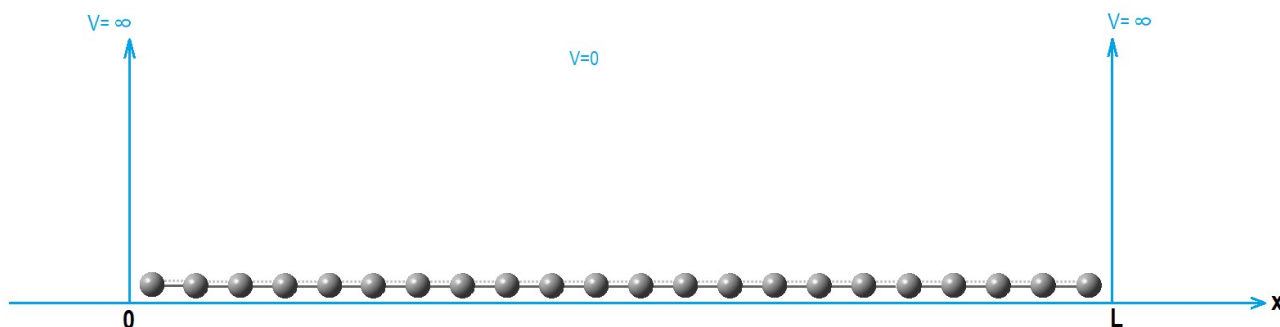
5.1 Welke twee van de zinnen hieronder zijn juist? **Zet een vinkje** bij slechts één antwoord op jouw antwoordblad dat de juiste zinnen bevat. 13.0pt

Het β -caroteenmolecuul heeft een oranje kleur doordat:

- i) het absorbeert in het zichtbare gebied van het elektromagnetische spectrum.
- ii) HOMO \rightarrow LUMO overgang treedt op bij de absorptie van een IR foton.
- iii) de afstand tussen het 22^e en het 23^e energieniveau is gelijk aan de energie van het IR foton bij de oranje golflengte.
- iv) het absorbeert groen/blauw licht en laat rood/geel licht door.
- v) het absorbeert in het UV-Vis gebied aangezien het molecuul geen netto dipoolmoment heeft.

Laten we aannemen, al is het erg onrealistisch, dat het geconjugeerde segment van het molecuul lineair is en beschreven kan worden met het model van een deeltje in een één-dimensionaal doosje zoals te zien in figuur 2. In dit geval kan de lengte van het doosje benaderd worden met $L = 1.40 \times n_C$ (in Å), waarbij n_C het aantal koolstofatomen in het geconjugeerde segment is.

Gebruik deze informatie om de vragen 5.2-5.6 te beantwoorden.

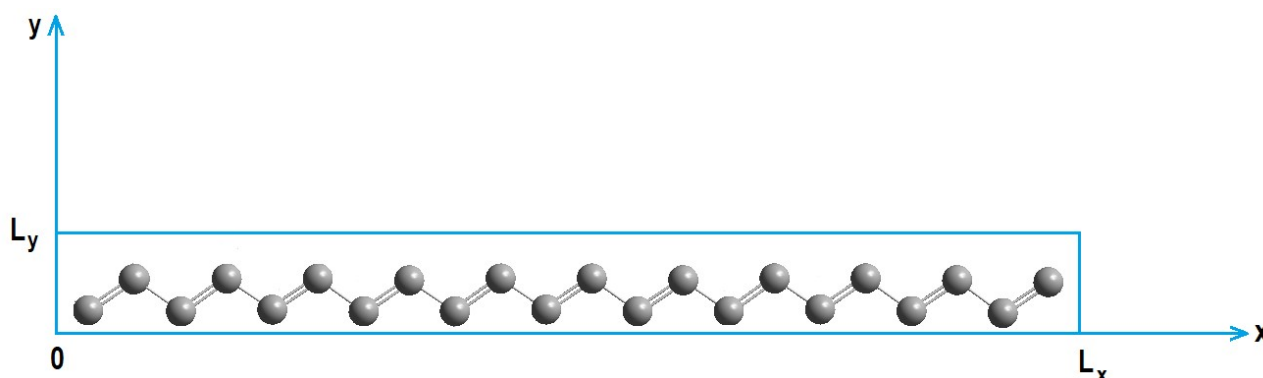


Figuur 2. Schematische weergave van het lineaire geconjugeerde segment bestaande uit koolstofatomen van β -caroteen in een één-dimensionaal doosje met lengte L .



5.2	Bereken de energieën (in J) van de laagste twee energieniveaus.	13.0pt
5.3	Teken de golffuncties van de laagste twee energieniveaus met duidelijke labels op de x-as.	15.0pt
5.4	Schets het energieniveau-diagram tot en met $n=4$ waarbij je de relatieve afstanden weergeeft.	8.0pt
5.5	Wat is de totale π -energie (in J) van het molecuul?	12.0pt
5.6	Bereken de golflengte (in nm) waarbij de overgang plaatsvindt tussen het hoogste bezette en het laagste onbezette energieniveau.	10.0pt

Gebruik het model van een deeltje in een twee-dimensionaal doosje om de vragen 5.7-5.8 te beantwoorden.



Figuur 3. Schematische weergave van de geconjugeerde koolstofatomen van β -caroteen in een twee-dimensionaal doosje.

Neem aan dat het geconjugeerde segment bestaat uit koolstofatomen die allemaal *trans* staan ten opzichte van elkaar. We beschouwen de beweging van de π -elektronen in het twee-dimensionale doosje met de afmetingen $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Figuur 3).

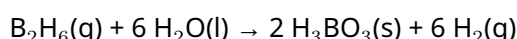
5.7	Bereken de energieën (in J) van het hoogste bezette en van het laagste onbezette energieniveau, en de golflengte (in nm) waarbij de overgang tussen deze energieniveaus plaatsvindt.	17.0pt
5.8	Wat moet de waarde van L_x (in \AA) zijn zodat het molecuul licht absorbeert bij de experimentele $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ als L_y constant wordt gehouden op 3.0 \AA ? (Neem aan dat de kwantumgetallen voor HOMO en LUMO hetzelfde zijn als in vraag 5.7.)	12.0pt



Thermodynamica via een interstellaire reis

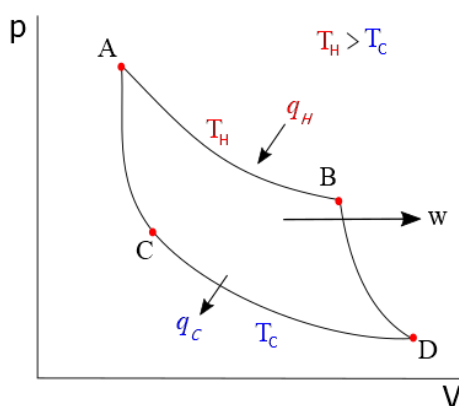
Deel 1

In een hypothetisch universum neemt een onbekende hoeveelheid diboraan deel aan de volgende reactie:



Neem aan dat in dit hypothetische universum het bij de reactie verkregen $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ volledig gesublimeerd was bij 300 K. De benodigde energie voor sublimatie werd verkregen uit arbeid die vrijkwam in **één cyclus** van een ideale warmtemachine, waarin één mol éénatmig ideaal gas de cyclus doorloopt zoals hieronder in het druk (p) - volume (V) diagram beschreven is:

- A → B; isotherme reversibele expansie waarbij 250 J wordt opgenomen door warmtetransport (q_H) bij een temperatuur van 1000 K (T_H) van een warme bron.
- B → D; reversibele adiabatische expansie.
- D → C; isotherme reversibele compressie bij een temperatuur van 300 K (T_C) waarbij een bepaalde hoeveelheid warmte (q_C) afgestaan wordt aan een koude warmteafvoer.
- C → A; reversibele adiabatische compressie.

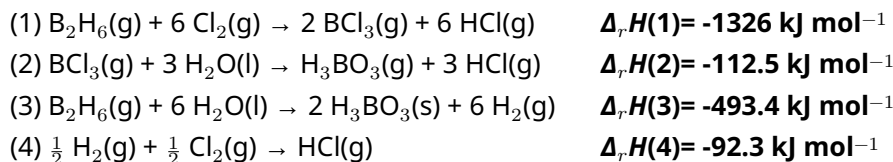


Na de warmte-uitwisselingen komt de resterende energie vrij als arbeid (w). De relatie van q_H en q_C met T_C en T_H is als volgt:

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

De efficiëntie van de cyclus kan worden berekend door de arbeid die bij de cyclus vrij komt (w), te delen door de warmte die is opgenomen in de cyclus (q_H).

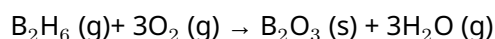
Hierna zijn de enthalpieveranderingen gegeven van vier reacties bij 300 K.



6.1	Bereken de molaire sublimatie-enthalpie (in kJ mol^{-1}) voor H_3BO_3 bij 300 K.	5.0pt
6.2	Bereken de $\Delta_r U$ (interne energie) in kJ mol^{-1} bij 300 K voor de hierboven gegeven reacties (2) en (4) (ga uit van ideaal gas-gedrag van elke gasvormige stof in alle reacties).	12.0pt
6.3	Bereken de totale hoeveelheid arbeid die geleverd wordt door een warmtemachine ($ w $) in J en de totale hoeveelheid warmte die afgegeven wordt aan de warmteafvoer ($ q_c $) in J.	6.0pt
6.4	Bereken de efficiëntie van de hierboven beschreven warmtemachine.	3.0pt
6.5	Bereken de entropieverandering (ΔS) voor de processen $A \rightarrow B$ en $D \rightarrow C$ in de warmtemachine in J K^{-1} .	6.0pt
6.6	Bereken de verandering in Gibbs energie (ΔG) in J voor de processen $A \rightarrow B$ en $D \rightarrow C$ in de warmtemachine.	6.0pt
6.7	Bereken de verhouding tussen de druk op punt A en de druk op punt B in de cyclus (standaarddruk: 1 bar).	5.0pt
6.8	Bereken de hoeveelheid $\text{H}_2(\text{g})$ (in mol) die geproduceerd wordt in één cyclus van de warmtemachine volgens de reactie die gegeven is aan het begin van de opgave.	3.0pt

Deel 2

Interstellaire reizen kunnen gemaakt worden door diboraan te gebruiken als raketbrandstof. De reactievergelijking van de verbranding van diboraan is als volgt:



De verbranding van diboraan is onderzocht in een gesloten container van 100 L, bij verschillende temperaturen. De evenwichtscondities werden gepubliceerd.



	8930 K	9005 K
B ₂ H ₆ (g)	0.38 mol	0.49 mol
H ₂ O	0.20 mol	0.20 mol

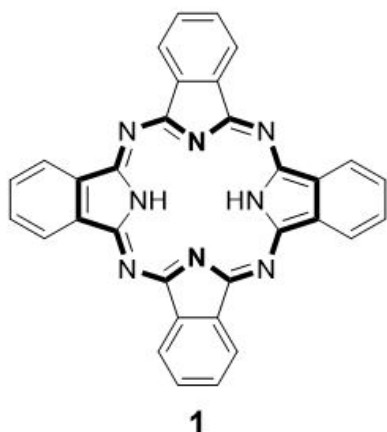
De partiële druk van O₂ (g) werd op 1 bar gestabiliseerd en constant gehouden bij alle condities. Neem aan dat in dit hypothetische universum: $\Delta_r S^\circ$ en $\Delta_r H^\circ$ onafhankelijk zijn van temperatuur, de standaard molaire entropie (S°) van B₂O₃(s) niet verandert met de druk, alle gassen zich als een ideaal gas gedragen en alle stoffen in dezelfde fase blijven, zonder verdere ontleding voor of na de reactie, bij alle temperaturen.

6.9	Bereken K_p (druk-evenwichtsconstante) bij 8930 K en bij 9005 K .	8.0pt
6.10	Bereken $\Delta_r G^\circ$ van de reactie in kJ mol ⁻¹ bij 8930 K en bij 9005 K. (Als het je niet gelukt is K_p te berekenen, gebruik dan K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt
6.11	Bereken $\Delta_r G^\circ$ (in kJ mol ⁻¹), $\Delta_r H^\circ$ (in kJ mol ⁻¹) en $\Delta_r S^\circ$ (in J mol ⁻¹ K ⁻¹) van de verbrandingsreactie bij 298 K. (Als het je niet gelukt is K_p te vinden, gebruik dan K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt
6.12	Zet een vinkje in het juiste hokje om aan te geven of de verbrandingsreactie spontaan dan wel niet spontaan verloopt bij de gegeven T onder standaarddruk (1 bar).	8.0pt
6.13	Bereken de $\Delta_f H$ (in kJ mol ⁻¹) en S° (in kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) van H ₂ O(g). Maar hierbij gebruik van de waarden in de onderstaande tabel. ($\Delta_f H$ = vormingsenthalpie, S° = standaard entropie). (Als het je niet gelukt is $\Delta_r H^\circ$ en $\Delta_r S^\circ$ van de verbranding te berekenen, gebruik dan $\Delta H^\circ = 1000$ kJ mol ⁻¹ , $\Delta S^\circ = 150$ J K ⁻¹ mol ⁻¹).	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B ₂ H ₆ (g)	36.40 kJ mol ⁻¹	0.23 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
O ₂ (g)	0.00 kJ mol ⁻¹	0.16 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
B ₂ O ₃ (s)	-1273 kJ mol ⁻¹	0.05 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹



Ftalocyaninen

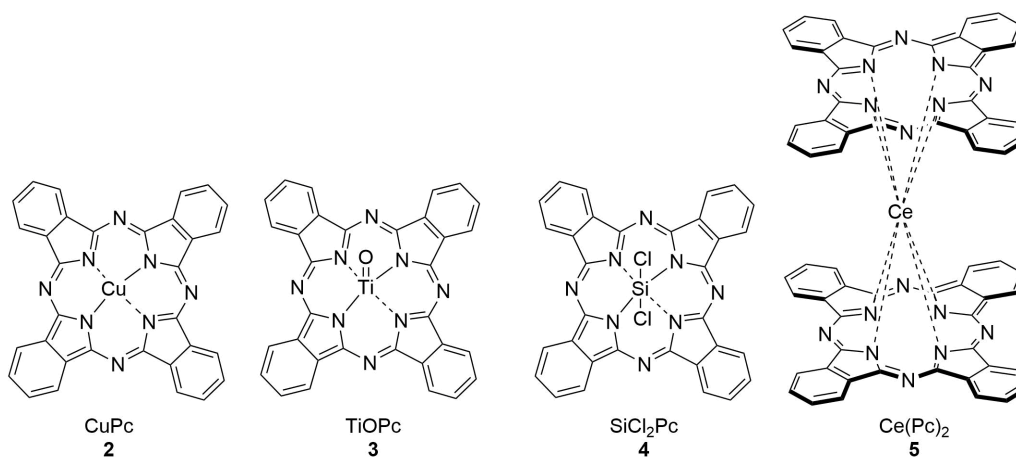


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

De term ftalocyanine (Pc) vindt zijn oorsprong in het Griekse woord "nafta", dat "rotsolie" betekent, en "cyanine", dat "donkerblauw" betekent. De Turkse wetenschapper Özer Bekaroğlu kan worden beschouwd als de pionier van de Pc-chemie in Turkije.

Metaalvrij ftalocyanine (**1**, H₂Pc) is een macrocyclische verbinding met de formule (C₈H₄N₂)₄H₂. Een H₂Pc molecuul is vlak.

7.1 Hoeveel π -elektronen komen voor in het **vetgedrukte** gedeelte van het H₂Pc molecuul van verbinding **1** die hierboven is weergegeven? 4.0pt





Pc-moleculen die één of twee metaalionen bevatten, worden metaal-ftalocyaninen (MPcs) genoemd en deze vertonen verschillende geometrische vormen, die hiervoor zijn weergegeven.

7.2 Geef, in de tabel op je antwoordblad, de coördinatiegetallen van de centrale ionen in **2-5**. 8.0pt

7.3 Geef, in de tabel op je antwoordblad, de oxidatiegetallen van elk metaal (Cu, Ti, and Ce) in **2, 3, and 5**. 6.0pt

7.4 Geef, in de tabel op je antwoordblad, de geometrie van de verbindingen **2-5**. 8.0pt

7.5 Geef, in de tabel op je antwoordblad, de magnetische eigenschap van de verbindingen **2-5**. 8.0pt

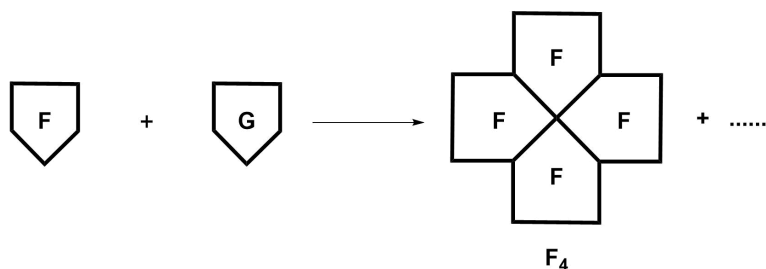
- Gebruik hierbij de letter "**p**" voor paramagnetische eigenschap en de letter "**d**" voor diamagnetische eigenschap.

7.6 Noteer de elektronenconfiguratie van de grondtoestand van het siliciumion in verbinding **4** en **vermeld** alle kwantumgetallen van de 2p elektronen in de grondtoestand van dat siliciumion. 14.0pt

Metaalvrij ftalocyanine (**1**, H₂Pc) wordt gewoonlijk gevormd door cyclotetramerisering van een ftalonitril. Ftalocyaninen met verschillende substituenten worden asymmetrisch genoemd. Ze kunnen worden gevormd door statistische cyclisatie van twee verschillende ftalonitrillen. Deze methode bezit geen selectiviteit en de producten vormen een mengsel van alle mogelijke isomeren.

7.7 Teken de mogelijke producten die kunnen ontstaan bij de statistische cyclisatie-methode, uitgaande van **F** en **G**. Wanneer stereo-isomeren voorkomen, geef die dan aan met *cis*- of *trans*-. 19.0pt

- **F** en **G** stellen twee verschillende symmetrische ftalonitrillen voor.
- Eén van de producten is **F₄**, zoals hieronder is weergegeven.
- Teken de andere producten op een zelfde wijze als in **F₄** is gedaan.



Pcs (ftalocyaninen) worden gebruikt als "*photosensitizers*" in de fotodynamische therapie (PDT) van kanker, dankzij de sterke absorptie in het zichtbare spectrum en de grote molaire extinctie-coëfficiënten.



PDT bestaat uit drie essentiële onderdelen: **photosensitizer**, licht en zuurstof. Afzonderlijk zijn deze onderdelen niet toxisch, maar samen initiëren ze een fotochemische reactie die resulteert in de vorming van cytotoxisch singlet zuurstof ($^1\text{O}_2$) dat kankercellen kan vernietigen.

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

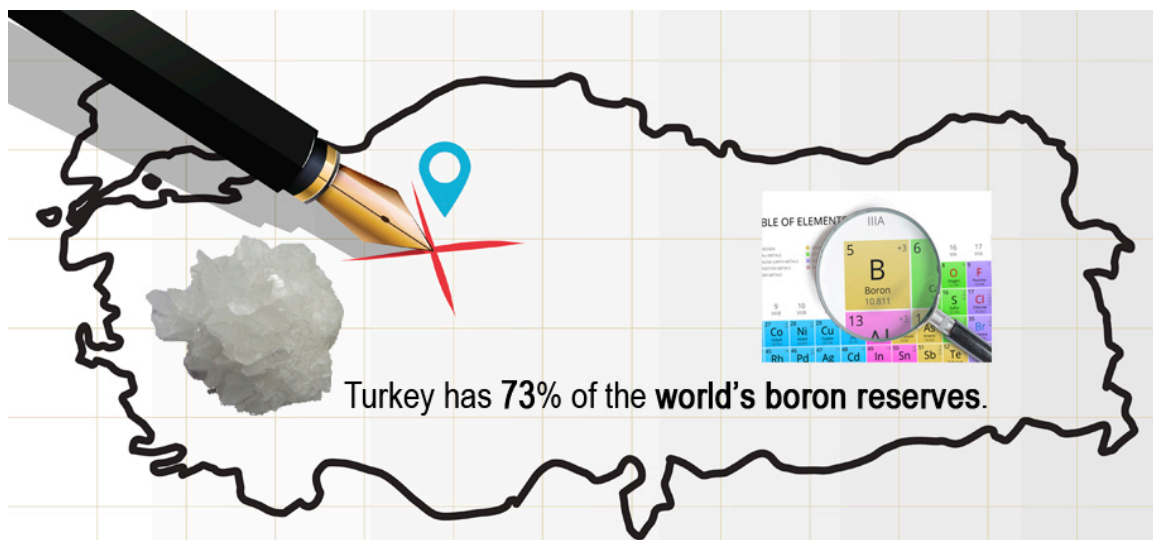
- De multipliciteit van een energieniveau is gedefinieerd als $2S+1$
- Wanneer de twee spins parallel ($\uparrow\uparrow$) zijn, geldt $S = 1$, en wanneer de twee spins antiparallel ($\uparrow\downarrow$) zijn, geldt $S = 0$.

7.8 **Teken** het MO (molecuulorbitaal) diagram van de laagste energietoestand van singlet zuurstof ($^1\text{O}_2$) en bereken de bindingsorde.
• Er zijn geen ongepaarde elektronen in die toestand! 12.0pt

7.9 De golflengte van licht dat nodig is om triplet zuurstof aan te slaan tot singlet zuurstof is 1270 nm. **Bereken** de energie (in kJ per mol) voor deze overgang. 6.0pt



Boorverbindingen en waterstofopslag



Natriumboorhydride ($NaBH_4$) en ammoniakboraan (BNH_6) zijn de meest bestudeerde chemische materialen voor waterstofopslag. In deze opgave zal je de chemische eigenschappen van boor en het gebruik van op boor gebaseerde verbindingen bedoeld voor waterstofopslag onderzoeken.

Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot n H_2O$) is een boorhoudend mineraal dat wordt geproduceerd door de 'ETI mining company' in Turkije. $NaBH_4$ kan gesynthetiseerd worden door de reductie van het anhydraat van borax met metallisch natrium onder hoge waterstofdruk in aanwezigheid van siliciumdioxide (silica) bij $700\text{ }^\circ\text{C}$. Dit proces heet het Bayer proces. In dit proces wordt alle waterstof opgeslagen in $NaBH_4$. Aan de andere kant, heeft men laten zien dat ammoniakboraan (BNH_6) gesynthetiseerd kan worden door de reactie tussen $NaBH_4$ en ammoniumsulfaat met droge tetrahydrofuran (THF) als oplosmiddel bij $40\text{ }^\circ\text{C}$ (**Hint:** de synthese van BNH_6 dient plaats te vinden in een goed-geventileerde zuurkast, omdat een ontvlambaar gas één van de bijproducten is). Hoewel $NaBH_4$ een ionogene verbinding is, is ammoniakboraan een Lewis zuur-base adduct.

8.1 **Geef** een gebalanceerde reactievergelijking voor de synthese van $NaBH_4$ uit het anhydraat van borax. 3.0pt

8.2 **Geef** een gebalanceerde reactievergelijking voor de synthese van ammoniakboraan uit $NaBH_4$. 3.0pt

8.3 **Teken** de moleculaire geometriën van het BH_4^- ion en het BNH_6 molecuul. 4.0pt

8.4 **Bereken** het massapercentage (massa%) waterstof in $NaBH_4$ en BNH_6 . 4.0pt

De waterstof opgeslagen in beide verbindingen kan vrijgegeven worden via een hydrolysereactie in de



aanwezigheid van een geschikte katalysator bij kamertemperatuur. Tijdens de hydrolyse reacties komen 4 en 3 mol H_2 gas vrij bij de hydrolyse van 1 mol $NaBH_4$ respectievelijk 1 mol BNH_6 samen met meta-boraat; een anion dat B-O bindingen bevat.

8.5 **Geef** een gebalanceerde reactievergelijking voor de hydrolyse van $NaBH_4$ en BNH_6 . 4.0pt

Één van de simpelste stabiele boraten is dibortrioxide (B_2O_3). Hogere boraten zoals $B_3O_6^{3-}$ cyclische verbindingen die B-O bindingen bevatten kunnen ook worden gevormd. Omdat B_2O_3 een zure verbinding is, reageert het gemakkelijk met water waarbij het boorzuur (H_3BO_3) vormt. Aan de andere kant levert de reactie van B_2O_3 met ammoniak onder hoge druk en temperatuur twee-dimensionaal boornitride, wat bestaat uit vlakke grafiet-achtige platen die alternerend B en N atomen bevatten.

8.6 **Geef** de gebalanceerde reactievergelijkingen voor de synthese van boorzuur en boornitride. 4.0pt

8.7 **Teken** de moleculaire structuur van het $B_3O_6^{3-}$ ion, boorzuur, en één enkele twee-dimensionale boornitride plaat. (**Hint:** laat ten minste 10 B atomen zien in de boornitride structuur). 6.0pt

Verder zijn B-H verbindingen, zogenaamde boranen, een zeer belangrijke klasse van boorverbindingen. De simpelste stabiele boraan is diboraan (B_2H_6) en veel van de hogere boranen kunnen gemaakt worden door de pyrolyse van diboraan. Diboraan zelf kan gesynthetiseerd worden via de metathese van een boorhalogenide en een hydride bron.

8.8 **Geef** een gebalanceerde reactievergelijking voor de synthese van diboraan uit BF_3 en $LiBH_4$. (Hint: beide producten zijn boorverbindingen). 3.0pt

8.9 **Teken** de moleculaire geometrie van het diboraan molecuul. (**Hint:** er is geen B-B binding aanwezig in het molecuul). 2.0pt

BH_3 (boraan) is een instabiel en erg reactief molecuul. Daarom is het niet mogelijk om BH_3 onder normale omstandigheden te isoleren. Het kan echter wel gestabiliseerd worden via zijn reactie met koolstofmonoïoxide waarbij boraancarbonyl (BH_3CO) gevormd wordt, dat een adduct is van boraan. Het maken van BH_3CO heeft een belangrijke rol bij het onderzoeken van de chemie van boranen, omdat het een indicatie is van het mogelijke bestaan van het boraanmolecuul.

8.10 **Schets** de Lewisstructuur van BH_3CO door de formele ladingen te laten zien. 3.0pt

8.11 Welke van de stellingen klopt voor de C-O binding in een CO molecuul wanneer er een binding gevormd wordt tussen BH_3 en CO? **Zet een vinkje** in het juiste vakje op het antwoordblad. 2.0pt

Borazine bestaat uit enkel en dubbel gebonden cyclische B-N eenheden en waterstofatomen die vastzitten aan deze atomen en heeft de molecuulformule $B_3N_3H_6$. Borazine is isostructureel aan benzeen. Borazine kan gesynthetiseerd worden door middel van een twee-staps proces waarbij eerst een sym-



metrisch tri-gesubstitueerd chloorderivaat van borazine ($B_3N_3H_3Cl_3$) wordt gevormd door middel van de reactie tussen ammoniumchloride en boortrichloride. Daarna volgt een reductie van $B_3N_3H_3Cl_3$ met $LiBH_4$ in THF.

8.12 **Geef** de gebalanceerde reactievergelijking voor de twee-staps synthese van borazine uit ammoniumchloride in THF (tetrahydrofuran). **Hint:** THF stabiliseert één van de producten door een Lewis zuur-base adduct te vormen. 4.0pt

8.13 **Teken** de moleculaire structuren van borazine en het symmetrisch tri-gesubstitueerde chloorderivaat. 4.0pt

Katalysatoren zijn materialen die de snelheid van een reactie verhogen door deze te laten verlopen via een lager energetische route. De activiteit van de katalysator wordt meestal gegeven door zijn omzettingfrequentie (TOF, turnover frequency), die berekend wordt door het aantal mol product te delen door het aantal mol actieve katalysator en de tijd (TOF = aantal mol product / (aantal mol katalysator x tijd)). Een typische hydrolyse van BNH_6 werd gedaan in 10.0 mL water waarbij 100.0 mM BNH_6 en 5.0 mg CuPt/C katalysator (nanodeeltjes van een CuPt legering gesitueerd op zwarte koolstof waarbij 8.2 massa% Pt aanwezig is) werd gebruikt. Er ontstond 67.25 mL waterstofgas in 5 minuten.

8.14 Ervan uitgaande dat de katalytische reactie wordt uitgevoerd onder standaard omstandigheden (1 atm & 273,15 K), **bereken** de TOF (min^{-1}) van de CuPt/C katalysator **in termen van alleen de Pt atomen** voor de hydrolyse van BNH_6 door te kijken naar het volume van het gegenereerde waterstofgas. 4.0pt

Uit een gedetailleerde analyse van de kristalstructuur van een gesynthetiseerd Cu_xPt_y legering nanodeeltje (de subscripts geven molaire percentages aan in de legering), kwam naar voren dat de kubisch vlakgecentreerde (face centered cubic, fcc) eenheidscel is opgebouwd uit Pt atomen, waarbij de Pt atomen in de zijvlakken van de fcc eenheidscel worden vervangen door Cu atomen om de Cu_xPt_y substitutie legering nanodeeltjes te vormen. Beantwoord de volgende vragen gebruikmakend van deze informatie.

8.15 **Bepaal** de samenstelling van de legering nanodeeltjes door de waarden van x en y te berekenen voor de Cu_xPt_y legering. 2.0pt

8.16 **Schets** de vorm van de hiervoor beschreven kristallen eenheidscel van Cu_xPt_y nanodeeltjes door de plaatsing van de atomen in de eenheidscel te laten zien. 2.0pt

8.17 Een andere legering heeft de compositie Cu_2Pt_1 . Ga ervan uit dat deze legering ook een fcc eenheidscel heeft waarvan de ribbe een lengte heeft van 380 pm, maar waar de Cu en Pt atomen willekeurig geordend zijn in hun posities. **Bereken** de dichtheid van deze legering in g/cm^3 . 4.0pt



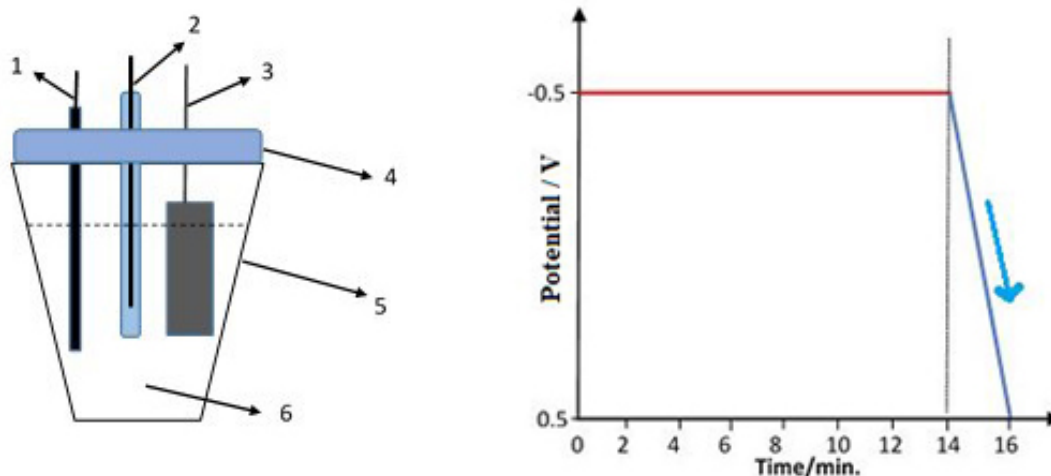
Kwantificering van Zware Metaalionen

Om een kwantitatieve analyse van zware metaalionen in een afvalwaterbassin van een fabriek te doen zijn de volgende stappen genomen bij 298K:

Stap 1) Op vijf verschillende locaties in bassin werden monsters genomen van 10 mL. De monsters werden samengebracht in een 100 mL bekersglas en vervolgens gedurende 5 minuten geroerd met behulp van een magneetroerder. In het vervolg van de opgave wordt deze oplossing de moederoplossing genoemd.

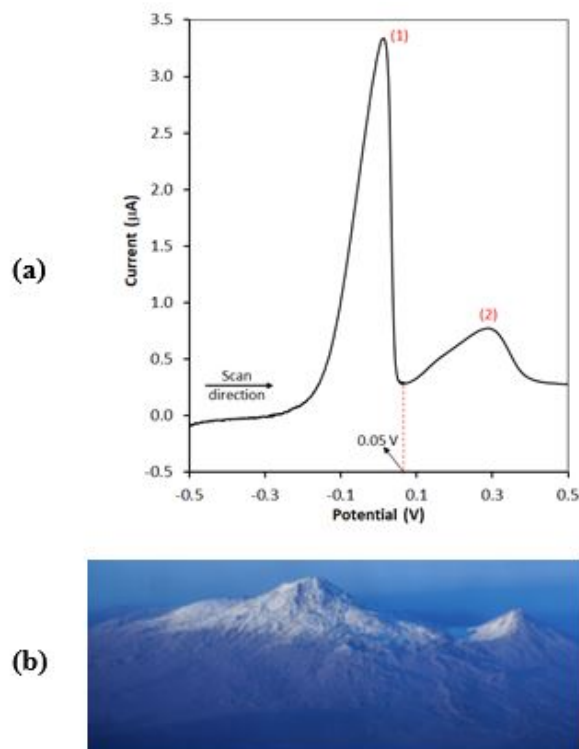
Stap 2) Aan 10 mL van de moederoplossing werd onder roeren 142 mg Na_2SO_4 toegevoegd. Vervolgens werd het mengsel overgebracht naar een drie-elektroden cel, zoals weergegeven in Figuur 1a. In deze elektrochemische cel werken respectievelijk Pt draad, Ag/AgCl (3 M KCl), en Pt folie als de werk-, referentie-, en tegen-elektrode.

Stap 3) De elektroden werden verbonden aan een potentiostaat en gedurende 14 minuten werd een constante spanning van -0.50 V vs. Ag/AgCl aangelegd, zoals getoond in Figuur 1b (horizontale lijn). Ga ervan uit dat 14 minuten voldoende is om alle verwachte elektrochemische reacties te voltooien



Figuur 1. a) Schets van de elektrochemische cel; 1) werk-elektrode (Pt draad), 2) referentie-elektrode (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) tegen-elektrode (Pt folie), 4) cel top, 5) elektrochemische cel, 6) 10 mL van de moederoplossing. **b)** Verloop van de spanning over de werk-elektrode als functie van de tijd. y-as: spanning (V vs Ag/AgCl), x-as: tijd (min).

Stap 4) De elektroden werden afgespoeld met gedestilleerd water en in een andere elektrochemische cel, met 10 mL $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ oplossing, geplaatst. De spanning werd gevarieerd tussen -0.50 V en $+0.50\text{ V}$, zoals getoond in Figuur 1b (gedurende 2 minuten neerwaarts lopende lijn). In Figuur 2a is voor deze stap de elektrische stroomsterkte uitgezet tegen de spanning. De figuur is vergelijkbaar met een excellent uitzicht op Ararat (*Ağrı Dağı*), de hoogste berg in Turkije (Figuur 2b).

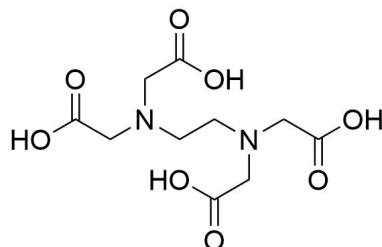


Figuur 2. a) Verloop van de stroomsterkte tijdens de scan als functie van de spanning in 0.1 M H_2SO_4 oplossing na afloop van het constant houden van de spanning op -0.50 V in 10 mL van het afvalwater monster, zoals getoond in figuur 1b (horizontale lijn). y-as: stroomsterkte (μA), x-as: spanning (V vs Ag/AgCl), b) Een uitzicht van de grote en kleine Ararat toppen.

Stap 5) Een ander monster van 10 mL werd genomen uit de moederoplossing en de *stappen 2 en 3* werden opnieuw uitgevoerd. De elektroden werden vervolgens afgespoeld met gedestilleerd water en in 10 mL 0.1 M H_2SO_4 oplossing geplaatst. Gedurende 14 minuten werd op de werk-elektrode een spanning aangelegd van +0.05 V. Ga ervan uit dat 14 minuten voldoende is om alle verwachte elektrochemische reacties te voltooien

Stap 6) Nadat *stap 5* uitgevoerd was werd de oplossing uit de elektrochemische cel in een geschikte oven geplaatst bij 150 °C totdat droge vaste stof verkregen werd.

Stap 7) De vaste stof verkregen in *stap 6* werd onder schudden opgelost in 5 mL ethyleendiaminetetraazijnzuur (EDTA , H_4Y) (Figuur 3) oplossing. 1 mL van de EDTA oplossing is equivalent aan 3.85 mg BaCO_3 . Deze oplossing werd naar een pH van 10.0 gebracht. De overmaat EDTA werd getitreerd met 0.0010 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ oplossing. Hiervan was 95.60 mL nodig.



Figuur 3. Chemische structuur van EDTA (H_4Y).

- In water verzadigd met H_2S geldt dat de evenwichtsconcentratie $[H_2S] = 0.1 \text{ M}$.
- $K_s(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_s(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{z1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{z2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reactie	E° (V) (bij 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 Waarmee kunnen respectievelijk piek 1 en piek 2 in Figuur 2a geïdentificeerd worden? **Zet een vinkje** in het juiste vakje op het antwoordblad. 5.0pt

9.2 Wat zal er gebeuren indien de aangelegde spanning -1.2 V is in plaats van -0.5 V in het eerste gedeelte (horizontale lijn) in Figuur 1b? **Zet een vinkje** in het juiste vakje op het antwoordblad. 5.0pt

9.3 **Bereken** de scansnelheid van de data gepresenteerd in Figuur 2a. Geef het antwoord in mV/s bij 298 K. 8.0pt

Van de volgende cel is de potentiaal gemeten als 0.437 V.

$Pt, H_2(0.92 \text{ bar}) | HCl(1.50 \times 10^{-2} \text{ M}), AgCl(\text{verzadigd}) | Ag$

9.4 **Bereken** de standaardelektrodepotentiaal (V) bij 298 K van de halfreactie $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$. 16.0pt

9.5 Welke bewering is het hoofddoel van *stap 5* in deze analyse? **Zet een vinkje** in het juiste vakje op het antwoordblad. 5.0pt



Q9-4

Dutch (Netherlands)

9.6 **Geef** de netto reactievergelijkingen in ionen voor de complexvorming en de terugtitratie van *stap 7*. 6.0pt

9.7 **Bereken** de Ni^{2+} concentratie in het afvalwater van de fabriek. Geef het antwoord in mg/L. 25.0pt

9.8 **Bereken** de minimale waarde van de pH waarbij neerslag van Ni^{2+} ionen uit de oplossing verkregen in *stap 5* plaats kan vinden wanneer H_2S gas door de oplossing wordt geleid. Indien je geen antwoord hebt kunnen vinden voor vraag **9.7** gebruik dan een concentratie van 20 mg/L Ni^{2+} voor deze vraag. 30.0pt