

1. Nordiske kjemiolympiade

Teorioppgaver

7. juli 2016

Kongens Lyngby, Danmark

Instruksjoner

- Skriv navnet ditt og landkoden på alle sidene.
- Oppgavesettet består av 9 oppgaver og er på 34 nummererte sider.
- Du har 5 timer til å løse oppgavene. Du får ikke begynne før **START**-signalet.
- Bruk bare den utleverte pennen og kalkulatoren.
- Det anbefales **sterkt** å lese gjennom hele oppgaven før du begynner å regne fordi viktig informasjon som du trenger i regningen, kan komme til slutt i oppgaven.
- Alle resultater skal skrives i de tilsvarende boksene. Svar skrevet andre steder vil ikke bli bedømt. Hvis du har bruk for kladdepapir så bruk baksidene.
- Vis alle utregninger i boksene. Du får full score kun når du skriver mellomregninger.
- Når du er ferdig med prøven, skal du levere settet til en eksamensansvarlig.
- Du MÅ stoppe når **STOP**-signalet blir gitt.
- Du skal bli på plassen din inntil du får lov til å forlate rommet.

Konstanter og formler

Avogadros konstant: $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Gasskonstanten: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Faradays konstant: $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Plancks konstant: $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Lysets hastighet: $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Elementærladningen: $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Vannets ioneprodukt $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$

Nullpunktet for Celsiusskalaen: $273,15 \text{ K}$

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

Idealgassligningen: $pV = nRT$

Gibbs energien: $G = H - TS$

Faradays ligning: $Q = I t$

Arrhenius' ligning: $k = Ae^{-E_a/RT}$

$$\Delta_r G = -RT \ln K = -nFE_{cell}^o$$

Nernsts ligning: $E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q$

Energi til lys: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Periodic table of the elements with relative atomic masses and electronegativities

[illegible]

Oppgave 1

6,5 % av totalen

a	b	c	d	e	f	g	Oppgave 1	x%
10	10	10	10	10	10	10	70	6,5

Kjell har lekt seg på laben med å blande syrer og baser når han begynner å lure på hva pH-verdien i de forskjellige løsningene kan være.

a) Beregn pH i en 0,0944 M løsning av saltsyre.

b) 70,00 ml av løsningen fra a) og 10,00 ml 0,708 M natriumhydroksid-løsning ble blandet. Beregn pH i den nye løsningen.

Navn:

Kode:

c) 10,00 ml 0,1351 M eddiksyreløsning ble tilsatt løsningen fra b). Beregn pH i denne blandingen. pK_a -verdien til eddiksyre er 4,756.

d) 50,00 ml av løsningen fra a) ble fortynnet til 100,0 ml. 10,00 ml av den fortynnede løsningen ble tilsatt løsningen fra c). Beregn pH i løsningen.

Navn:

Kode:

e) Ytterligere 5,00 ml 0,708 M natriumhydroksid-løsning ble tilsatt løsningen fra d). Beregn pH i løsningen.

f) Hva er den totale konsentrasjonen av fosforsyre i en løsning som har samme pH som i oppgave d)? Hvis du ikke har gjort d), kan du bruke $\text{pH} = 3,5$.
 pK_a -verdiene til fosforsyre er 2,148; 7,198 og 12,319.

Navn:

Kode:

g) Hvor mye 0,708 M natriumhydroksid-løsning må tilsettes 100,0 ml 0,1000 M fosforsyre for å få samme pH som løsningen i e)?

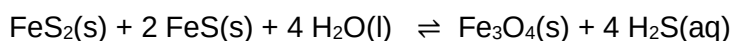
Oppgave 2

6,5 % av totalen

A	b	c	d	e	f	Oppgave 2	x%
10	10	10	10	10	10	60	6,5

Hydrogensulfid (H_2S) er en av de vanligste gassene i geotermale systemer. Den er flyktig og slippes ofte ut i atmosfæren fra geotermale kraftverk. Dette kan skape miljøproblemer. H_2S er en giftig gass, og nesen vår er i stand til å oppdage den ved svært lave konsentrasjoner, typisk mindre enn $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Lukten minner om råtne egg. H_2S er også tilstede i geotermalt vann som brukes til oppvarming og bad på Island. Så lukten er ofte noe av det første gjester reagerer på når de tar sin første dusj.

Konsentrasjonen av H_2S i geotermale væsker kontrolleres av en temperaturavhengig likevekt med sulfid- og oksidmineraler i berggrunnen, f. eks.:



(a) Skriv opp likevektsuttrykket for denne reaksjonen og forenkle uttrykket så mye som mulig.

(b) Bruk termodynamiske data fra tabellen til å beregne $\Delta_r H^\circ$ og $\Delta_r S^\circ$ for reaksjonen ovenfor. Er reaksjonen endoterm eller eksoterm ved standard betingelser?

Forbindelse	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	S° [J/(K·mol)]
$\text{FeS}_2(\text{s})$	-167,36	53,83
$\text{FeS}(\text{s})$	-101,67	60,33
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	-1120,89	145,17
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,83	69,95
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	-3,21	243,85

Navn:

Kode:

(c) Anta at ΔH° og ΔS° er uavhengige av temperaturen. Beregn $\Delta_r G^\circ$ og likevektskonstanten, K , for reaksjonen ved 75°C . Er reaksjonen spontan ved 75°C ? Vil konsentrasjonen av H_2S i geotermalt vann øke eller minke med økende temperatur?

(d) Beregn konsentrasjonen av $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ i geotermalt vann ved 75°C . Anta at H_2S hverken fordamper eller dissosierer.

(e) H_2S er en svak toprotisk syre med syrekonstantene $K_{a1} = 9,6 \cdot 10^{-8}$ and $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-14}$. Vil du forvente at den totale konsentrasjonen av oppløst sulfid ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) er høyere ved $\text{pH} = 10$ enn ved $\text{pH} = 5$? Kontrollér at du gjettet riktig ved å beregne den totale konsentrasjonen ved $\text{pH} = 5$ og ved $\text{pH} = 10$.

I virkeligheten er både ΔH° og ΔS° avhengige av temperaturen, og K er sterkt avhengig. Derfor blir konsentrasjonen av H_2S i prøver av damp på jordoverflaten brukt til å anslå temperaturen i det underliggende geotermale systemet. Å bruke sammenhengen mellom temperaturen i det geotermale systemet og den målte konsentrasjonen av en forbindelse på jordoverflaten kalles ofte *geotermometri*.

Eksperimentelle data som viser temperaturavhengigheten til likevektskonstanten for reaksjonen ovenfor har blitt brukt til å finne følgende ligning som estimerer temperaturen (i K) for det geotermale system fra konsentrasjonen av H_2S i den geotermale dampen:

$$T = 4,811 Q^2 + 66,152 Q + 450,8$$

hvor Q er logaritmen ($\log_{10}$) til konsentrasjonen av H_2S i dampen, gitt som mmol/kg.

Navn:

Kode:

(f) Den målte konsentrasjonen av H_2S i en dampprøve på overflaten fra en fumarole (sprekk i jordoverflaten) ved Krafla på Island, var 917 mg/kg. Bruk formelen ovenfor til å estimere temperaturen i det geotermale systemet ved Krafla.

Oppgave 3

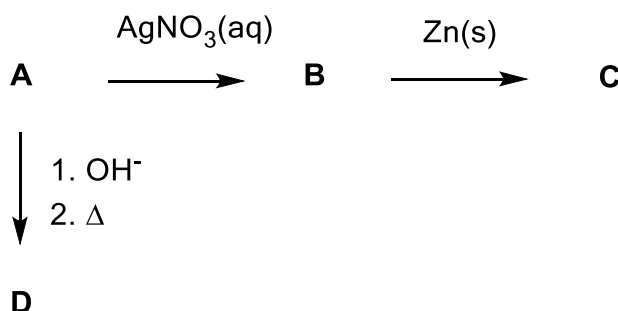
6,5 % av totalen

a	b	c	d	e	f	g	Oppgave 3	x%
10	10	10	10	10	10	10	70	6,5

En paramagnetisk forbindelse av et innskuddsmetall, **A**, består av et innskuddsmetall omgitt av seks identiske ligander med oktaedrisk koordinasjonsgeometri. Forbindelsen inneholder også motion(er) som ikke inneholder noe innskuddsmetall.

0,1000 g av **A** ble løst i vann, HNO_3 ble tilsatt i stort overskudd og et overskudd av en sølvnitratløsning ble tilsatt. Et svakt farget bunnfall ble dannet og filtrert fra. Deretter ble bunnfallet vasket med vann og tørket. Massen til bunnfallet, **B**, var 0,1430 g. Bunnfallet, **B**, ble så behandlet med overskudd av 1 M HNO_3 og et overskudd (med hensyn på **A**) av Zn(s) ble tilsatt. Etter at reaksjonen var ferdig, ble det nye mørke bunnfallet, **C**, vasket og tørket. Massen av **C** var 0,0822 g.

0,1000 g **A** ble løst i vann, tilsatt natriumhydroksid og varmet opp til et grønt bunnfall ble dannet. Atmosfæren over løsningen ble testet med et fuktet pH-papir og viste en basisk reaksjon. Etter at reaksjonen var fullført, ble bunnfallet filtrert fra og varmet i luft. Massen til det endelige metalloksidet, **D**, var 0,01925 g.



a) Skriv en balansert ligning for reaksjonen mellom overskudd av Zn(s) og HNO_3 .

b) Oppgi formelen for liganden.

Navn:

Kode:

c) Oppgi formelen for **A**, **B**, **C** og **D**

d) Skriv en balansert ligning for reaksjonen mellom **B** og Zn(s) .

e) Oppgi antall uparete elektroner i **A**.

Oppgave 4

6,5% av totalen

a	b	c	d	e	f	g	Oppgave 4	x%
10	10	10	10	10	10	10	70	6,5

Et godt triks for å rense anløpt (oksidert) sølvbestikk er å bruke aluminiumsfolie til å bli kvitt den svarte overflaten av Ag_2O . Du tar en kopp, putter oppi litt aluminiumsfolie, varmt vann, en dæsj sitronsaft (syre) og sølvskjeen (eller en annen sølvgjenstand). En elektrokjemisk celle dannes når de to metallene berører hverandre.

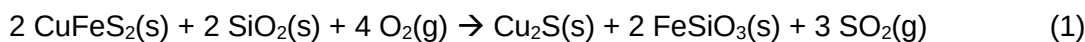
a) Skriv opp den balanserte ligningen for netto cellereaksjonen. Skriv også opp cellediagrammet.

Reduksjonspotensialer for relevante metaller:

Metall	Reduksjonspotensial E° [V]
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$	0,800
$\text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag(s)} + \text{H}_2\text{O}$	1,17
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al(s)}$	-1,662
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au(s)}$	1,83
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au(s)}$	1,52
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,159
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	0,337
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	0,520
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe(s)}$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe(s)}$	-0,040
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$	-0,762

b) Hva er celledspenningen, E , når vi antar standard betingelser?

Kobber, Cu, utvinnes fra mineralet kobberkis (chalcopyrite), CuFeS_2 . Først reduseres det til Cu_2S , og deretter reduseres det videre til råproduktet Cu(s) som vist i disse to reaksjonene:



c) Hva er oksidasjonstallet til Cu i Cu_2S ?

Termodynamiske data til noen forbindelser:

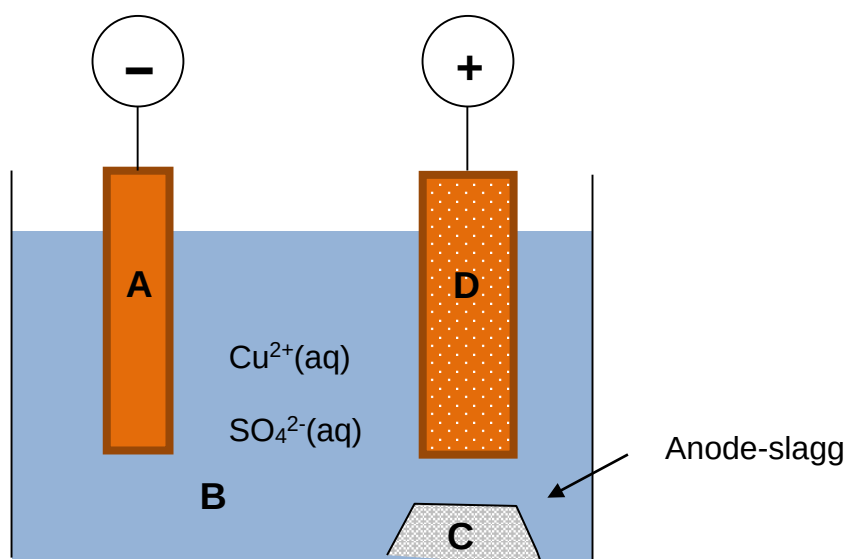
Forbindelse	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f S^\circ$ [J/(mol·K)]
$\text{CuFeS}_2(\text{s})$ *	-173,1	-0,32
$\text{SiO}_2(\text{s})$	-859,4	41,84
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205,13
$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$	-81,3	118,8
$\text{FeSiO}_3(\text{s})$ **	-1193,45	95,9
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296,83	248,23
$\text{Cu}(\text{s})$	0	33,15

* Johnson and Steele, *The standard enthalpy of formation of chalcopyrite (CuFeS_2) by fluorine bomb calorimetry*, J. Chem. Thermodynamics, **1981**, 991-997.

** Saxena, Chatterjee, Fei, and Chen, *Thermodynamic data on oxides and silicates*, Springer **1993**.

d) Bruk dataene ovenfor til å beregne standard Gibbs fri energi til de to reaksjonene og avgjør om de er spontane ved romtemperatur.

Etter reduksjonen til rå-kobber, renses metallet elektrokjemisk som vist under. En løsning av CuSO_4 brukes som elektrolytt.



Figur: Elektrokjemisk celle for rensing av Cu. Elektrolytt: CuSO_4 . A: Rent kobber, B: Løsning, C: Anode-slagg, D: Urent kobber.

Rå-kobber inneholder også spor av sølv, gull, jern og sink. I løpet av den elektrokjemiske rensingen, ender noen av grunnstoffene opp i elektrolyttløsningen mens de andre ender opp i anode-slagget. Dette er avhengig av reduksjonspotensialet til hvert enkelt metall. Cellen må påsettes en potensialforskjell på så vidt mer enn 0,34 V for å virke.

e) Markér hvor mesteparten av hvert metall ender opp. Kun ett kryss for hvert metall.

Metall	A: Rent kobber	B: Løsning	C: Anode-slagg	D: Urent kobber
Sølv, Ag	☐	☐	☐	☐
Gull, Au	☐	☐	☐	☐
Kobber, Cu	☐	☐	☐	☐
Jern, Fe	☐	☐	☐	☐
Sink, Zn	☐	☐	☐	☐

f) En rensecelle for kobber står på med 100 mA i 5,0 timer. Hvor mye kobber vil du forvente at renses?

$m(\text{Cu}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g}$

g) Ved begynnelsen av den elektrokjemiske rensingen, veier den rene Cu-katoden 5,000 g, og ved slutten veide den 5,555 g. Anta at det urene kobberet bare inneholder ett annet metall som ender opp i løsningen. Bestem hvilket metall det må være og beregn konsentrasjonen av de korresponderende metallionene etter denne rensingen. Anta at volumet av elektrolyttløsningen er 100 mL.

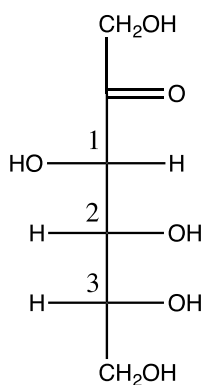
Oppgave 5

6,5 % av totalen

a	b	c	d	E	f	g	h	Oppgave 5	x%
10	10	10	10	10	10	10	10	80	6,5

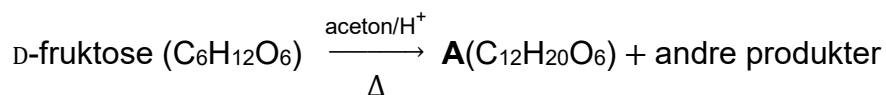
Karbohydrater er en viktig gruppe biologiske molekyler. De brukes av organismer for å lagre energi i form av stivelse og glykogen. De er også viktige for strukturell støtte, for eksempel i form av cellulose i planter. Karbohydrater eksisterer i en likevekt mellom syklisk og lineær form.

- a) Fischer-prosjeksjonen av D-fruktose er gitt nedenfor. Avgjør om karbonatomene 1, 2, og 3 har *R* eller *S* konfigurasjon.



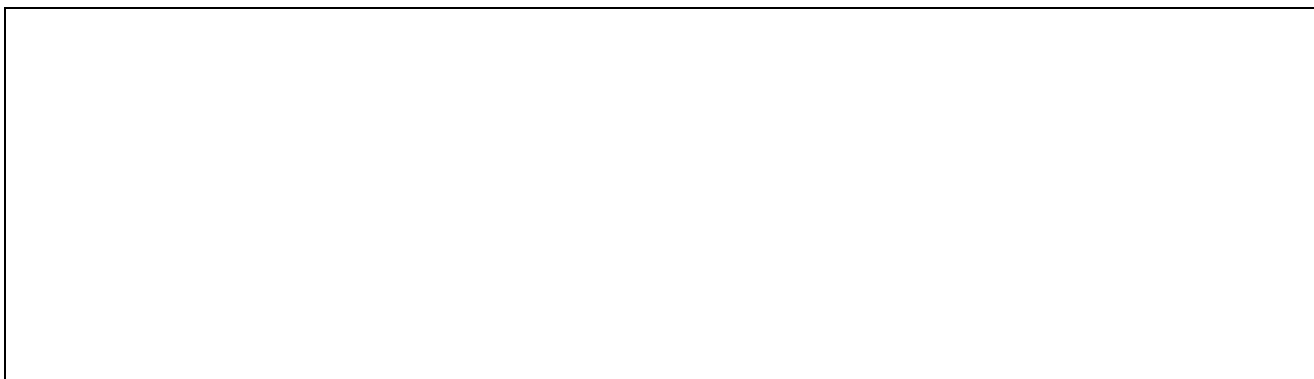
- b) Tegn Haworth-prosjeksjonen av D-fruktose i syklisk(e) form(er).

Den følgende reaksjonen gir en blanding av produkter hvor **A** er det termodynamisk mest stabile.

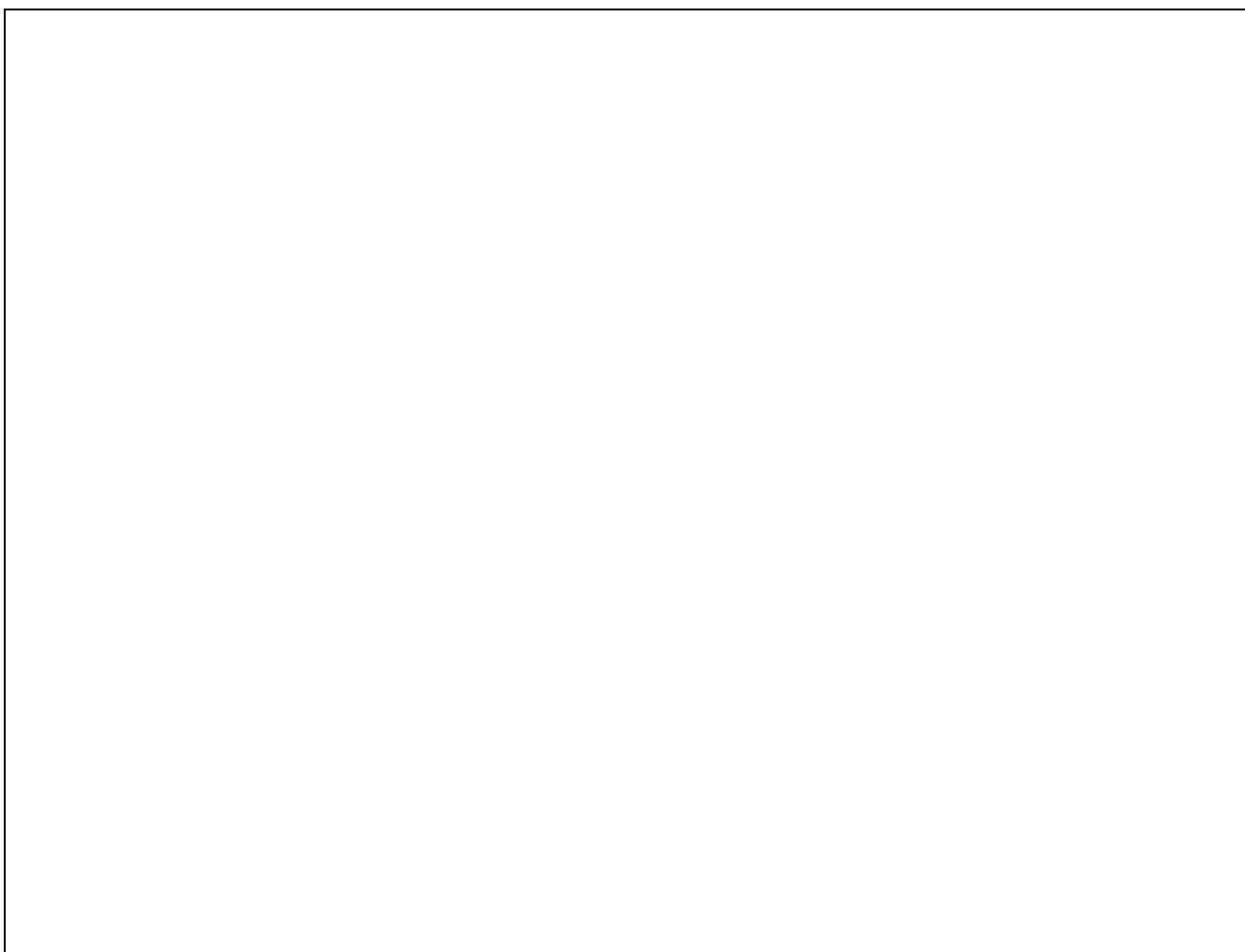


Strukturen til **A** i den mest stabile stol-konformasjonen kan forutsies fra den mest stabile stolkonformasjonen til det ureagerte sukkeret.

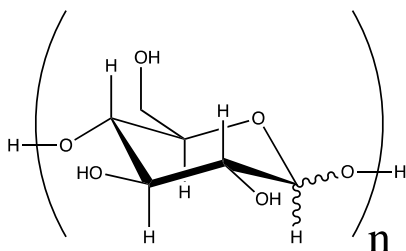
- c) Tegn den mest stabile stolkonformasjonen til den syskliske formen av ureagert D-fruktose. Bruk strukturene du tegnet i b).



- d) Tegn de tre mest sannsynlige/stabile isomerene av **A** i den mest stabile stolkonformasjonen. (Full pott for tre strukturer.)

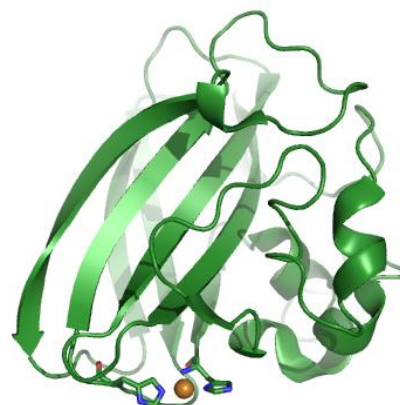


Forskere ved Københavns universitet har nylig oppdaget en prosess de kaller *omvendt fotosyntese*. I fotosyntese brukes sollys til å bygge plantematerialer som karbohydrater. I omvendt fotosyntese brukes sollys til å bryte ned biomasse ved hjelp av enzymer. Biomassen forskerne brukte var cellulose, et polysakkarid bygget opp av D-glukoseenheter.



- e) Hvor mange diastereomere kan eksistere i en polysakkaridkjede, som den vist ovenfor, bestående av 5 D-glukoseenheter?

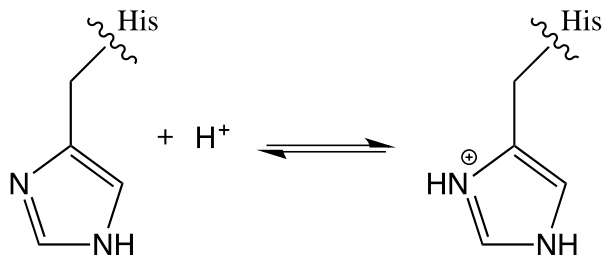
Forskerne brukte enzymet lytisk polysakkarid monooksygenase (LPMO) for å bryte ned cellulose i omvendt fotosyntese. Det aktive setet i LPMO inneholder et Cu-ion, som i form av Cu(II) er koordinert til to histidin-grupper, ett terminalt amin og to vannmolekyler.



LPMO fra *Enterococcus faecalis*

- f) Gitt at histidin-kobber-histidin-vinkelen er 180° ; hvilken geometri danner ligandene rundt Cu(II)-ionet? Tegn strukturen i det aktive setet.

pK_a -verdien til et fritt histidinmolekyl er 6, men i et protein vil omgivelsene til aminosyren ofte justere pK_a -verdien litt opp eller litt ned. Dette gjør at aminosyren kan få akkurat de egenskapene som trengs for å gi ønsket biologisk funksjon.



g) Hvis histidin-gruppene i det aktive setet til LPMO blir protonert, hvordan vil dette påvirke koordineringen til Cu-ionet?

- ☐ Sterkere binding til ligandene så komplekset stabiliseres
- ☐ Sterkere binding til ligandene så komplekset destabiliseres
- ☐ Svakere binding til ligandene så komplekset stabiliseres
- ☐ Svakere binding til ligandene så komplekset destabiliseres

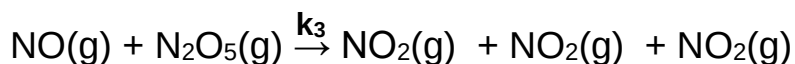
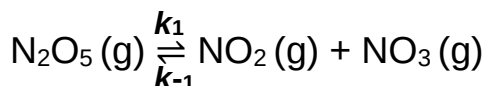
h) Hva må pK_a -verdien til histidin være for at forholdet mellom uprotonert og protonert histidin skal være 100 ved fysiologisk $pH = 7,4$?

Oppgave 6

6,5% av totalen

a	B	C	d	e	f	Oppgave 6	x%
10	10	10	10	10	10	60	6,5

De tre elementærreaksjonene for dannelsen av nitrogenoksider er vist under:



a) Skriv ned den balanserte nettoreaksjonen.

b) Finn et uttrykk for trykkforskjellen når 1 mol N_2O_5 har reagert. Anta ideelle betingelser.

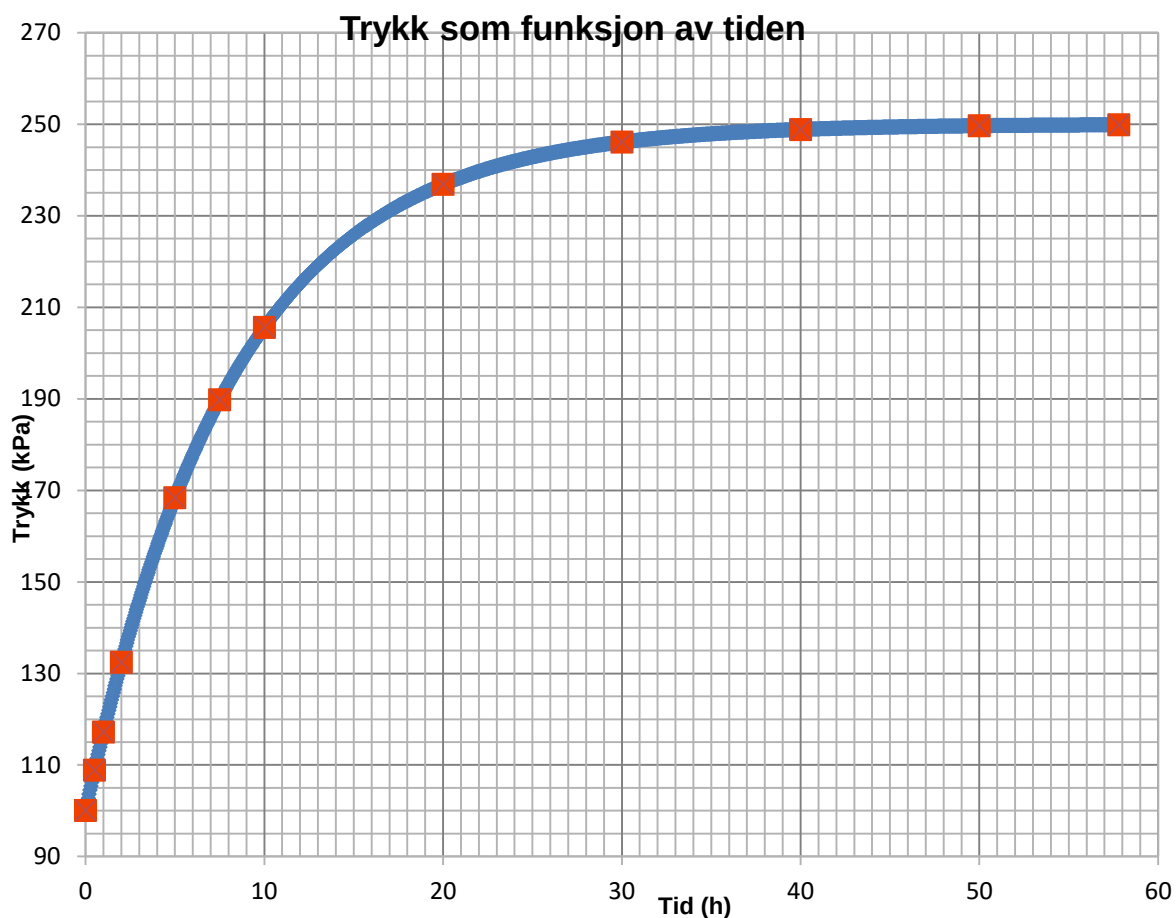
c) Kryss av ved de spesiene som du kan anta er i steady state. Anta at reaksjon 3 er raskere enn reaksjon 2, og at reaksjon 2 er raskere enn reaksjon 1.

☐ $\text{NO}(\text{g})$ ☐ $\text{NO}_2(\text{g})$ ☐ $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ ☐ $\text{NO}_3(\text{g})$ ☐ $\text{O}_2(\text{g})$

d) Skriv ned et uttrykk for hastigheten for forbruk av dinitrogenpentaoksid på derivert form (differential rate equation).

Det er bare tillat med konsentrasjon av produkter og reaktanter samt hastighetskonstanter i svaret. Svaret skal gis på så enkel form som mulig.

Dinitrogenpentaoksid får lov til å reagere i en lukket beholder med volum 1 m^3 ; det totale trykket i beholder blir målt underveis. Grafen under viser trykket som en funksjon av tiden, og datapunktene er gjengitt i Tabell 1. Temperaturen var 25°C under hele reaksjonen.



Totalt trykk (kPa)	<i>t</i> (h)
100,00	0
108,85	0,5
117,19	1
132,40	2
168,37	5
189,78	7,5
205,57	10
236,84	20
246,10	30
248,85	40
249,66	50
249,87	57,8

Navn: _____

Kode: _____

e) Bruk tabellen og/eller grafen til å estimere den observerte hastighetskonstanten (med enhet) som en funksjon av konsentrasjonen.

Svar: $k =$ _____

f) Hva er aktiveringsenergien, E_a , for reaksjonen hvis den observerte hastighetskonstanten øker med 2,11 % når temperaturen dobles? Anta at Arrhenius' ligning gjelder for den observerte hastighetskonstanten.

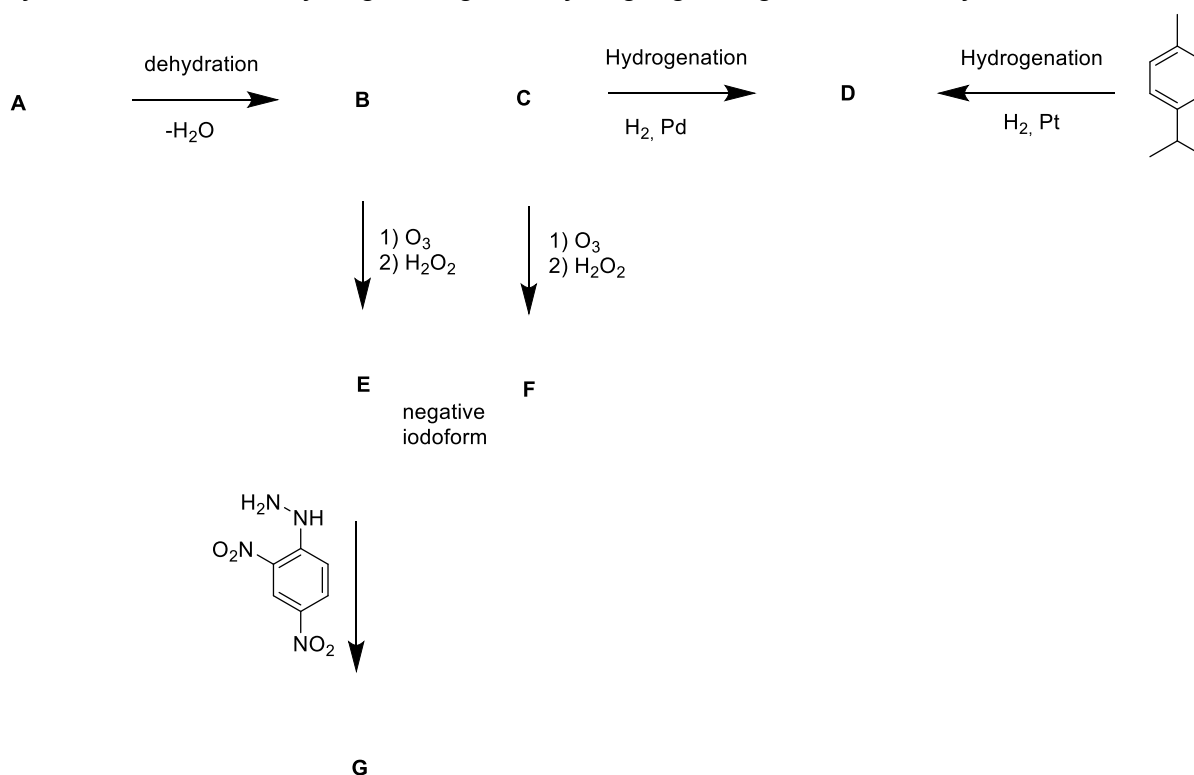
Svar: $E_a =$ _____ kJ/mol

Oppgave 7

7% av totalen

a	b	c	Oppgave 7	x%
10	10	35	55	7

Forbindelse **A** blir dehydrert ved sure betingelser og gir en blanding av to isomere hydrokarboner, **B** og **C**. **B** er hovedproduktet i denne reaksjonen, mens **C** er et biprodukt. **B** og **C** gir det samme hydrokarbonet **D** ved hydrogenering med hydrogengass og en metallkatalysator.



- a) 1 mol av blandingen av **B** og **C** plasseres i en 10 L beholder ved 25°C med hydrogengass og en passende katalysator. Når reaksjonen er ferdig, har trykket i beholderen falt med 2,5 bar. Bestem hvor mange ekvivalenter hydrogengass som reagerte i reaksjonen.

Hvis **B** behandles med ozon og deretter hydrogenperoksid, dannes forbindelsen **E**.

Hvis **C** behandles med ozon og deretter hydrogenperoksid, dannes forbindelsen **F**.

Forbindelse **E** gir et gult uløselig produkt, **G**, når det reagerer med 2,4-dinitrofenylhydrazin, mens det ikke dannes bunnfall når man blander **F** og 2,4-dinitrofenylhydrazin.

Forbindelse **D** kan lages (som en blanding av stereoisomerer) fra 1-metyl-4-isopropylbenzen, ved hydrogenering ved høy temperatur og høyt trykk.

Forbindelse **E** har ett stereosenter med *R*-konfigurasjon. Alle forbindelsene **A-G**, som har samme type stereosenter, har den samme stereokjemiske konfigurasjonen ved dette karbonatomet.

A er den stereoisomeren som har lavest energi av alle de mulige stereoisomerene i den mest stabile konformasjonen.

Jodoform-reaksjonen er en reaksjon mellom en karbonylforbindelse og jod ved basiske forhold.

Hvis det dannes en gul suspensjon, er det et tegn på at jodoform (CHI_3) har blitt dannet. Denne reaksjonen skjer bare hvis det er en metylketon-gruppe i molekylet.

- b) Forklar dannelsen av jodoform når et metylketon og jod reagerer i basisk miljø. Vis reaksjonsmekanismen.

Jodoformreaksjonen gir ikke gul suspensjon med forbindelsene **E** og **F**.

c) Bestem strukturen til **A-G**. Gi riktig stereokjemi for alle forbindelsene (5 poeng for hver)

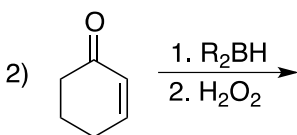
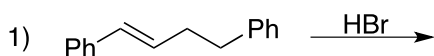
A	B	C
D	E	F
G		

Oppgave 8

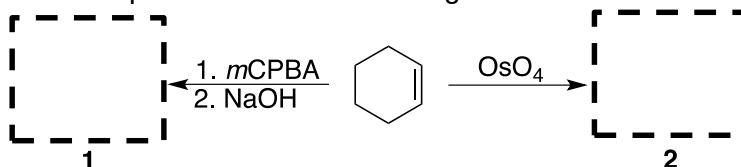
7% av totalen

a	b	c	D	e	f	g	Oppgave 8	x%
10	10	10	10	10	10	10	70	7

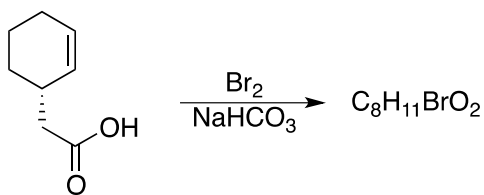
a) Foreslå strukturer for produktene som dannes i reaksjonene nedenfor med riktig regioselektivitet.



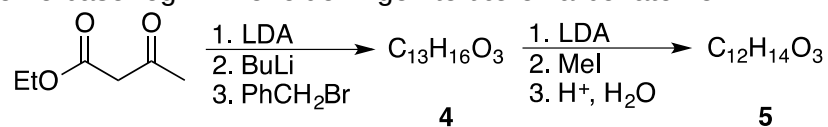
b) Foreslå strukturer for produktene **1** og **2**, og vis reaksjonsmekanismen for dannelsen av **1**. Hva er det stereokjemiske slektskapet/forholdet mellom **1** og **2**?



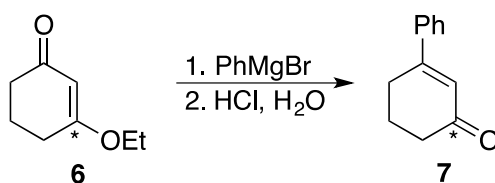
c) Foreslå en struktur for **3** fra reaksjonen nedenfor og en mekanisme for reaksjonen. Produktet **3** inneholder en 5-ring. Husk på å tegne stereokjemien.

**3**

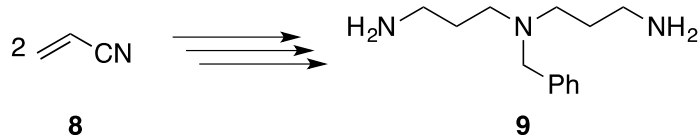
- d) Foreslå en struktur for **4** og **5**, og vis mekanismen for dannelsen av stoffene. Både LDA og BuLi er sterke baser og **4** inneholder ingen tertiære karbonatomer.



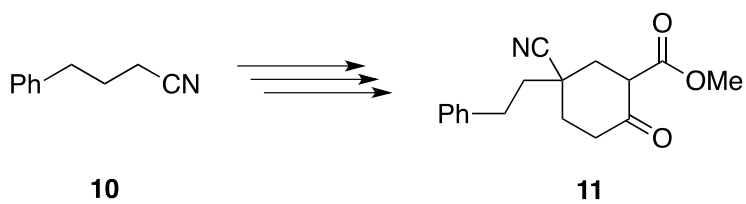
e) Foreslå en mekanisme for reaksjonssekvensen som omformer **6** til **7**. Mekanismen må forklare hvorfor karbonet merket med (*) i **6** ender opp i karbonylgruppen i **7**.



f) Foreslå en syntese av **9** fra 2 ekvivalenter akrylnitril (**8**) og hvilke som helst andre reagenser du trenger.



g) Foreslå en syntese av **11** fra forbindelsen **10**, metylprop-2-enoate og base, og vis reaksjonsmekanismen. Hvis du er i tvil, har professor Clausen som regel alle svarene.



Oppgave 9

7% av totalen

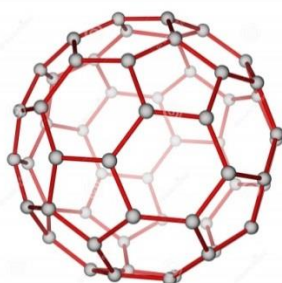
a	b	c	d	e	f	g	h	i	Oppgave 9	x%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	50	7

I denne oppgaven skal vi utforske strukturen og egenskapene til fullerener.

Grafitt og diamant er de mest kjente allotropene til karbon. Fullerener er molekulære

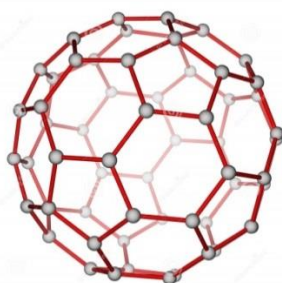
karbonspesier, og fullerenfamilien er formelt en tredje allotrop av karbon. Det har vært forsket mye på fullerener på grunn av deres unike kjemiske og elektroniske egenskaper.

Det sfæriske fullerenet C_{60} er også kjent som Buckminsterfulleren og består av fem- og seksringer (akkurat som ballen i EURO 2016).



Selv om C_{60} -molekylet er relativt stabilt, kan det reagere med noen reagenser. sp^2 -hybridiserte karbonatomer har lavest energi i den planare strukturen i grafitt. I C_{60} er ikke miljøet planart rundt hvert atom, så elektrofil addisjon til dobbeltbindingen er favorisert.

- a) C_{60} reagerer med Br_2 . Tegn produktet fra reaksjonen mellom C_{60} og Br_2 etter reaksjon i det støkiometriske forholdet 1:1. Vis tydelig om produktet har enkelt-, dobbelt- eller trippelbindinger (på forsiden av den skisserte strukturen).



- b) Hva er hybridiseringen til karbonatomene i C_{60} etter reaksjonen med Br_2 (i forholdet 1:1)?
Sett ring rundt riktig(e) svar:

- i) Alle karbonatomene er sp -hybridisert
- ii) Alle karbonatomene er sp^2 -hybridisert
- iii) Alle karbonatomene er sp^3 -hybridisert
- iv) Molekylet består av både sp - og sp^2 -hybridiserte karbonatomer
- v) Molekylet består av både sp^2 - og sp^3 -hybridiserte karbonatomer

- c) Sett ring rundt riktig(e) svar:

Den eletrofile addisjonen er favorisert fordi...

- i) ... molekylet blir stabilisert av resonans
- ii) ... molekylet blir mindre spent (less strained)
- iii) ... entropien i systemet øker

- d) Som fast stoff pakkes C_{60} -molekylene i face centered cubic (fcc) gitter. *Hint: C_{60} -molecylene er plassert på samme måte som Cl^- i strukturen til NaCl.*

- i) Tegn enhetscellen til denne strukturen (C_{60} kan tegnes som en kule)

- ii) Hvor mange C_{60} -molecyler er det i hver enhetscelle?

e) Hvilke(n) type(r) hull finnes i denne strukturen? Sett ring rundt riktig(e) svar:

- i) Tetraedriske hull
- ii) Kubiske/kuboktaedriske hull
- iii) Oktaedriske hull

Hvor mange hull av hver type er det i forhold til antall C_{60} -molekyler i strukturen?

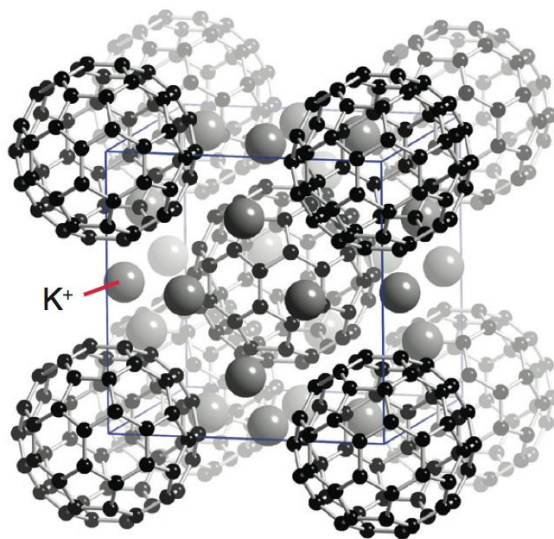
- f) C_{60} kan bli redusert til såkalte elektrider. K_3C_{60} er et eksempel på en elektride hvor K^+ kationer er plassert i hullene til en fcc-krystall av C_{60}^{3-} . *Hint:* Plasseringen av C_{60}^{3-} i denne strukturen er den samme som plasseringen av molekyler i krystallstrukturen til C_{60} .

Hvor stor andel av hullene i K_3C_{60} er fylt med K^+ -ioner?

- g) Sidelengden i enhetscellen til fcc-strukturen av C_{60} er 14,18 Å. Anslå diameteren til et C_{60} -molekyl når vi antar at molekylene berører hverandre langs diagonalen i sideflaten (along the face diagonal).

- h) Hva er det største størrelsen til et kation som kan bygges inn i fcc-strukturen til C_{60} eller anionene? Anta at C_{60} og C_{60} -anionene har samme størrelse.

I elektriden K_6C_{60} pakkes C_{60} -anionene i et body centered cubic (bcc) gitter. Kationene sitter i identiske posisjoner på alle sideflatene i enhetscellen:



- i) Hva er andelen av posisjoner som er okkupert av K^+ , og hva er koordinasjonsstallet for hver K^+ ?

Slutten av oppgavesettet