

Den 2. Nordiske Kjemiolympiaden

Teoretiske oppgaver

**4. juli 2017
Stockholm, Sverige**

Instruks

- Skriv navn og landkode på alle sider.
- Oppgavesettet består av 7 oppgaver og 42 sider.
- Du har 4 timer til å gjøre oppgavene. Ikke begynn før START-signalet er gitt.
- Ikke bruk noe annet enn kalkulatoren og pennen du har blitt tildelt.
- Les hele oppgaven før du prøver å løse den, det kan være viktig informasjon i slutten av teksten som du trenger for å løse oppgaven riktig.
- Alle resultater må skrives innenfor boksene. Svar som står utenfor boksene vil ikke telle eller bli rettet. Hvis du må kladde, kan du bruke baksiden av arkene.
- Vis utregningene i boksene. Full utelling blir bare gitt om du viser utregning.
- Når du er ferdig med den teoretiske eksamenen må du gi heftet til personen som leder eksamenen.
- Du må stoppe å skrive når STOPP-signalet gis.
- Hold deg på plassen din til du får lov til å gå.

Formler og konstanter

Avogadro-konstanten, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann-konstanten, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Den universelle gasskonstanten, $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Lyshastigheten, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Planck-konstanten, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Faraday-konstanten, $F = 9,64853399 \times 10^4 \text{ C}$

Elektronmassen, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

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

Atmosfæretrykket, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

Nullpunktet til Celsius-skalaen, $273,15 \text{ K}$

1 picometer (pm) = 10^{-12} m ; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$; nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 eV = $1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 amu = $1,66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Den ideelle gassloven: $PV = nRT$

Entalpi: $H = U - PV$

Gibbs fri energi: $G = H - TS$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Entropiendring: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, der q_{rev} er varmen for den reversible prosessen

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (for isotermisk ekspansjon av en ideell gass)}$$

Nernst-ligningen: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{red}}}$

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

Lambert-Beer-loven: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$

Integrerte hastighetslover

Nullteorden $[A] = [A]_0 - kt$

Førsteorden $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

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

Arrhenius-ligningen $k = Ae^{-E_a/RT}$

2. Nordiske Kjemiolympiade – Teoretiske oppgaver

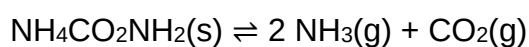
58	140.12	59	140.91	60	144.24	61	(144.91)	62	150.36	63	151.96	64	157.25	65	158.93	66	162.50	67	164.93	68	167.26	69	168.93	70	173.04	71	174.93
Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
90	232.04	91	231.04	92	238.03	93	(237.05)	94	(244.06)	95	(243.06)	96	(247)	97	(247.07)	98	(251.08)	99	(252.08)	100	(257.1)	101	(258.1)	102	(259.1)	103	(262.1)
Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr	

Oppgave 1

8 % av totalen

a	b	c	d	e	f	Oppgave 1	%
10	10	10	10	10	10	60	8

Hjortetakksalt er et salt som er mye brukt i baking av kjeks og pepperkaker. Saltet består av to komponenter: ammoniumkarbonat og ammoniumkarbamat. $\text{H}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$ (ammoniumkarbamat) dekomponerer under oppvarming til $\text{NH}_3(\text{g})$ og $\text{CO}_2(\text{g})$.



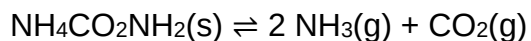
- a) Skriv uttrykket for likevektskonstanten for denne reaksjonen. Anta at det ikke er noe CO_2 og NH_3 ved starten av reaksjonen. Gjør uttrykket så enkelt som mulig.

- b) Bruk termodynamiske data fra tabellen under til å regne ut $\Delta_r H^\circ$ for reaksjonen over. Er reaksjonen endoterm eller eksoterm ved standardbetingelser?

Forbindelse	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]
$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$	- 461,9
$\text{NH}_3(\text{g})$	45,9
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5

Svar: $\Delta_r H^\circ =$

I et eksperiment ble kun rent $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ og ikke noe mer lagt i en lukket beholder. Etter en tid ble likevekt nådd. Temperaturen under eksperimentet var $40\text{ }^\circ\text{C}$



Totaltrykket i beholderen ble målt til 0,327 bar.

c) Regn ut partialtrykket til CO_2 i beholderen.

Svar: $P_{(\text{CO}_2)} =$

d) Regn ut likevektskonstanten, K , til reaksjonen ved $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Svar: $K =$

Eksperimentet benyttet 2,00 mol $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$ i en beholder på 100 L ved 40 °C.

e) Regn ut mengden $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$ tilstede i beholderen ved likevekt. Se bort fra volumet til det faste stoffet.

Svar: $n(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2) =$

$\Delta_r H^\circ$ for dekomponering av 1 mol $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$ ble regnet ut under punkt **b**). Hvis du ikke har et resultat for $\Delta_r H^\circ$, så kan du bruke verdien 150.0 kJ/mol. Temperaturen ble nå hevet til 50 °C.

f) Regn ut K ved 50 °C. Anta at $\Delta_r H^\circ$ og $\Delta_r S^\circ$ er uavhengige av temperatur. Hvis du mangler noen verdier fra tidligere deloppgaver, kan du sette disse til å være lik 1.

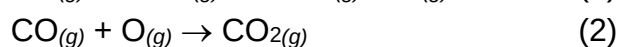
Svar: $K =$

Oppgave 2

8 % av totalen

a	b	c	d	e	f	Oppgave 2	x %
10	10	10	10	10	10	60	8

Oksidasjonen av karbonmonoksid til karbondioksid i gassfase, er antatt å foregå i to trinn. Oksygenet spaltes til oksygenatomer (1) og reagerer videre med karbonmonoksid (2).



Det første trinnet (1) sees på som det hastighetsbestemmende trinnet.

Reaksjonshastigheten ble målt ved ulike (partial)trykk av CO og O₂ ved 1250 °C. Verdiene gitt i tabellen er starttrykket av hver av CO og O₂ samt tiden (i timer) det tok å redusere konsentrasjonen til CO med 0,1 mbar. Anta at det ikke var andre gasser til stede i reaksjonskammeret ved starten av eksperimentet.

Eksperiment #	P _{O₂} (bar)	P _{CO} (bar)	t (timer)
1	100	50	21,0
2	200	50	5,26
3	100	100	21,1

a) Skriv hastighetsloven for reaksjonen. Stemmer det med at det første trinnet er det hastighetsbestemmende trinnet?

Hastighetslov:

Stemmer rateloven med antagelsen om at det første steget er hastighetsbestemmende? ☐ Ja ☐ Nei

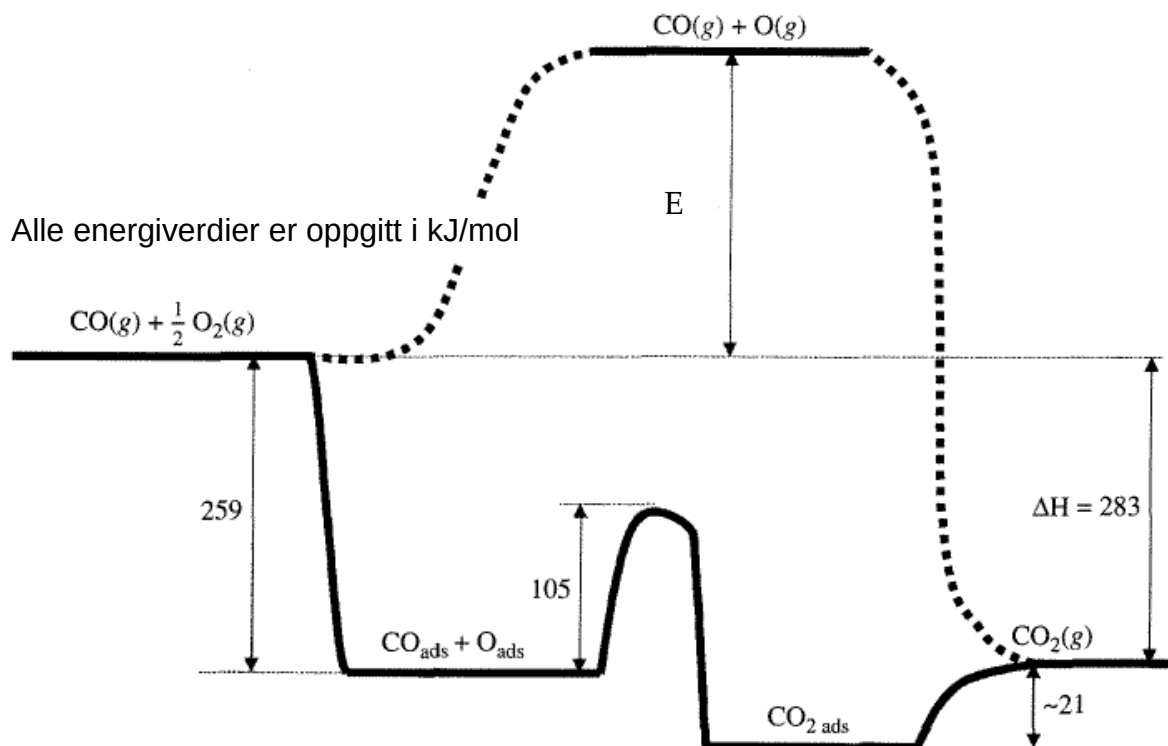
Hastighetskonstanten for reaksjonen ble målt i en serie med eksperimenter ved ulike temperaturer. Resultatene er gitt i tabellen under.

T (°C)	ln(k)
100	-90,3
500	-48,7
750	-39,3
1000	-33,5
1250	-29,7
1500	-26,9

b) Bruk de eksperimentelle dataene til å finne et estimat for aktiveringsenergien (E_a).

Svar: $E_a =$

Eksperimenter har vist at oksidasjonen av CO skjer mye raskere på enkelte metalloverflater. Dette er prinsippet som blir benyttet i katalysatoren i eksosen på de fleste moderne biler. Mekanismen for reaksjonen er foreslått til 3 trinn: (1) Gassmolekylene, CO og O_2 , blir absorbert på metalloverflaten, (2) O_2 spaltes og (3) CO_2 blir laget. Figuren under (basert på data fra en artikkel av Ertl i 1983) viser skjematisk energidiagrammet til oksidasjonen av CO, når den skjer på en Pt(111)-overflate.



c) Hva er det hastighetsbestemmende trinnet i den katalyserte mekanismen?

d) Regn ut hastighetskonstanten for den katalyserte reaksjonen ved 100 °C. Anta at den preeksponensielle faktoren er 10^{14} s^{-1} .

Svar: $k =$

e) Hvor mye raskere er den katalyserte reaksjonen ved 100°C?

Svar: ganger raskere

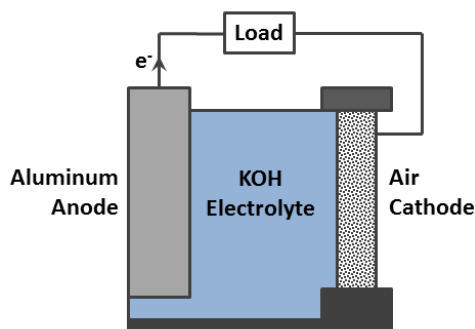
Oppgave 3

8 % av totalen

a	b	c	d	e	Oppgave 3	%
10	10	10	10	10	50	8

Global oppvarming og krympende reserver av fossilt brensel har virkelig satt utvikling av bærekraftig og miljøvennlig energi på toppen av agendaen i dagens verdenspolitikk. De allerede store investeringene i ny energiteknologi, systemer for å bedre energieffektivitet, og teknologi for å redusere utslipp av drivhusgasser, vil bare fortsette å øke i størrelse de neste årene. Mange av de nye systemene for energiproduksjon og energilagring er basert på elektrokjemi. Eksempler på dette er batterier, brenselceller, solceller og superkondensatorer.

Et ledende alternativ er metall-luft-batterier (en hybrid-brenselcelle).



Ta i betraktning et aluminium-luft-batteri, som er et lett og veldig lovende batteri for kjøretøy uten fossilt brensel.

a) Standard elektrodepotensiale, E^0 , for Al^{3+}/Al er -1.66 V og for $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ i sur vannløsning er $E^0 1.23 \text{ V}$. Hva er de korresponderende reaksjonene ved anoden og katoden (hver for seg) i sur løsning? Hva er totalreaksjonen i sur løsning? Merk: Figuren over viser en celle med basisk løsning.

Reaksjon ved anoden:

Reaksjon ved katoden:

Totalreaksjon (cellereaksjon):

b) Regn ut det termodynamiske standard cellepotentensialet i sur løsning.

Svar: $E^{\circ}_{\text{cell}} =$

c) I praksis blir ofte batteriene bygget med basisk elektrolytt (f.eks. KOH). Da vil man danne fast aluminiumhydroksid på den ene siden og reaksjonen med oksygen skjer i basisk vannløsning. Hva er de korresponderende reaksjonene ved anoden og katoden (hver for seg)? Hva er totalreaksjonen i basisk miljø?

Svar:

Reaksjon ved anoden:

Reaksjon ved katoden:

Totalreaksjon (cellereaksjon):

d) Regn ut det termodynamiske cellepotensialet i basisk miljø ved 298 K.

Hint: Sammensatte reaksjoner skjer ved begge elektroder som vil påvirke cellepotensialene. Løselighetsproduktet for aluminiumhydroksid er $K_{sp}=1.3 \cdot 10^{-33}$ og vannets ioneprodukt er $K_w=1.0 \cdot 10^{-14}$.

Svar: $E^\circ_{\text{cell}} =$

- e) Er potensialet til cella i basisk miljø høyere eller lavere enn det termodynamiske standard cellepotensialet? Baser svaret ditt på utregninger av cellepotensialet i basisk miljø.

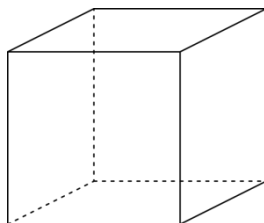
Oppgave 4

9 % av totalen

a	b	c	d	e	f	g	h	Oppgave 4	x %
10	10	10	10	10	10	10	10	80	9

Rent metallisk jern smelter ved 1811 K. Mellom smeltepunktet og romtemperatur kan jern imidlertid ha flere allotrope eller krystaline former. Fra romtemperatur opp til 1185 K vil krystallstrukturen til metallisk jern være kroppsentrert kubisk gitter (bodycentered cubic, bcc), også kjent som α -jern. Bruk følgende data til denne oppgaven: $M(\text{Fe}) = 55.847 \text{ g/mol}$, $M(\text{C}) = 12.011 \text{ g/mol}$, $N_A = 6.02214 \times 10^{23} / \text{mol}$

- a) Kopier den generelle kuben under og tegn en skisse som viser hvordan atomene er plassert i et bcc-gitter.



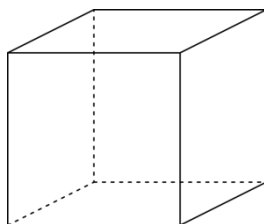
- b) Hvor mange atomer med jern er det per enhetscelle i en bcc-celle?

- c) Tettheten til rent jern er 7.874 g/cm^3 ved 293 K . Regn ut atomradiusen til jern (uttrykt i cm).

Svar: $r_{\text{Fe}} =$ cm

Når man varmer jern fra romtemperatur til 1185 K skjer det en faseendring og gitteret endrer seg til et flatesentrert kubisk gitter (face-centered cubic, fcc). Denne formen blir ofte betegnet som γ -jern.

- d) Kopier den generelle kuben under og tegn inn hvor atomene er plassert i et fcc-gitter.



Navn:

Kode:

e) Hvor mange atomer med jern er det i hver enhetscelle i en *fcc*-celle?

f) Regn ut tettheten til γ -jern. Gi svaret i g/cm^3 . Merk: Ignorer de små effektene fra termisk ekspansjon av metallet.

Svar: Tettheten til γ -jern = $\quad\quad\quad$ g/cm^3

Stål er en legering av jern og karbon der noen av de interstisielle plassene i krystallstrukturen til jern («hullene») er fylt med mindre atomer (karbon). Karboninnholdet i stål er typisk mellom 0,1 og 4,0 %. I en smelteovn blir smeltingen av jern enklere når jernet oppnår en masseprosent på 4,3 % karbon. Hvis man kjøler ned denne blandingen veldig raskt får man dannet et materiale der alt karbonet fortsatt er i α -jern-fasen. Dette nye materialet blir kalt martensitt og er ekstremt hardt og sprøtt. Størrelsen på enhetscellen til martensitt er den samme som for α -jern (*bcc*). Anta at karbonatomene er jevnt distribuert i den nye jernstrukturen.

g) Regn ut det gjennomsnittlige antallet karbonatomer per enhetscelle av martensitt (som tar enhetscella til α -jern og har 4,3 masseprosent karbon).

Svar: Gjennomsnittlig antall karbonatomer per enhetscelle =

h) Regn ut tettheten (i g/cm^3) til dette materialet.

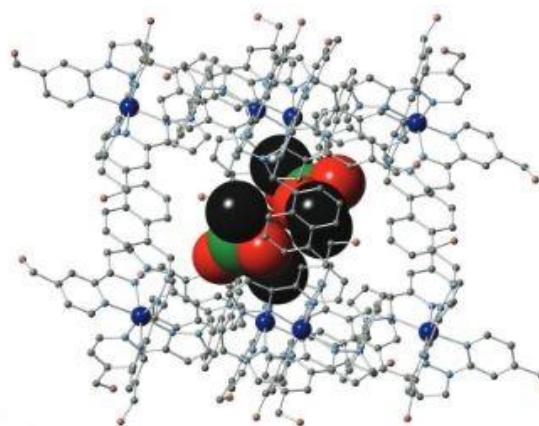
Svar: Tetthet = g/cm^3

Oppgave 5

9 % av totalen

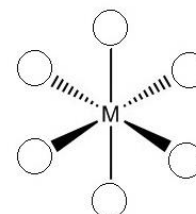
a	b	c	d	e	f	g	h	Oppgave 5	%
10	10	10	10	10	10	10	10	80	9

Kjemiske stridsmidler ble sist tatt i bruk i Syria tidligere i år. Det finnes metoder for destruering av kjemiske stridsmidler som gjør bruk av sterke oksidasjonsmidler. Denne oppgaven omhandler noen sider ved en potensielt ny metode for fanging av kjemiske stridsmidler under milde betingelser ved hjelp av såkalte koordinasjonsbur. Metoden er utviklet av Michael D. Ward, og ble publisert i 2016. Et koordinasjonsbur er en supramolekylær struktur bestående av metallioner og ligander, og kan fange andre molekyler, som f. eks. kjemiske stridsmidler, i hulrommet i strukturen.

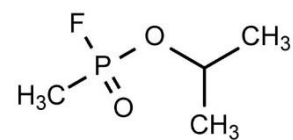


Et koordinasjonsbur som fanger et molekyl.

- a) Hvilke isomerer er mulige hvis to ulike ligander A og B – tre av hver type – inngår i et kompleks med oktaedrisk geometri? Bruk følgende mal, og skriv A og B i sirklene for hver enkelt isomer.



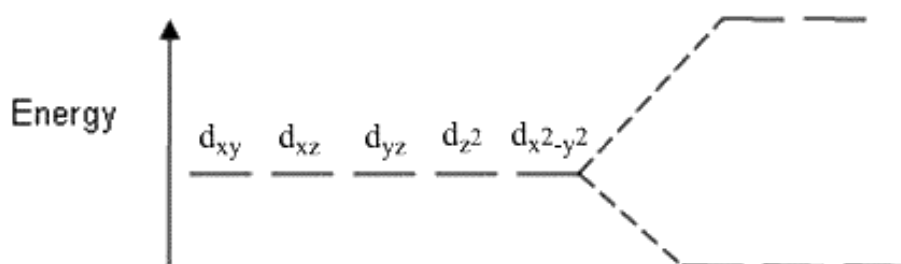
- b) Sarin er et av de vanligste kjemiske stridsmidlene. Tegn den fullstendige Lewis-strukturen til sarin og beskriv geometrien rundt fosforatomet.



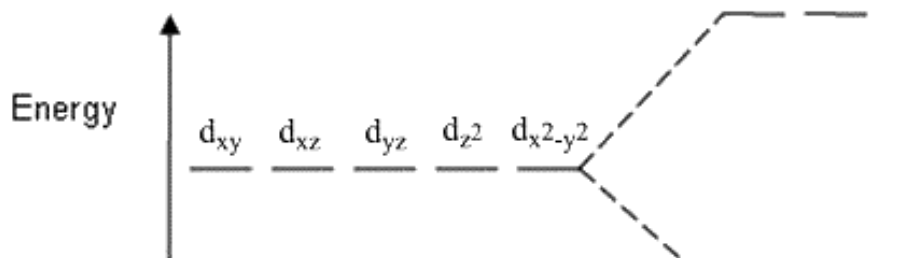
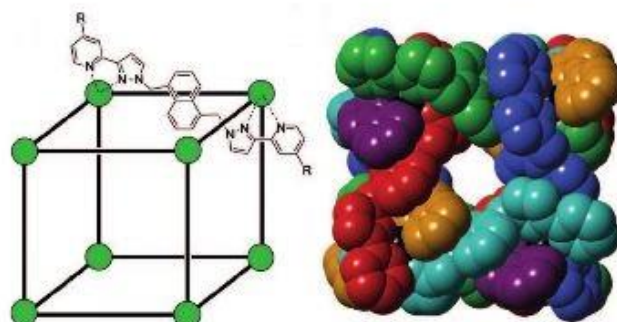
Et sarinmolekyl

Geometri rundt fosforatomet:

- c) Krystallfelt-oppsplittingsdiagrammet for et oktaedrisk kompleks består av to sett med energinivåer. Hvilke *d*-orbitaler hører til de ulike energinivåene? Skriv inn de korrekte *d*-orbitalene på linjene i diagrammet.



- d) Koordinasjonsburet består av 8 Co^{2+} -ioner og 12 ligander. Hvert metallion-senter utgjør et oktaedrisk koordinasjonskompleks. Hvis ligandene er av høyfeltstypen, plassert langt mot høyre i den spektrokjemiske serien, hva er da elektronkonfigurasjonen? Bruk en pil for å representere et elektron med dets tilhørende spinn når du fyller ut oppsplittingsdiagrammet for dette tilfellet. Er komplekset høyspinn eller lavspinn?



Høyspinn: ☐ Ja ☐ Nei

- e) Hvor mange elektroner har hvert Co^{2+} -senter i sitt ytterste elektronskall? Kryss av for riktig svar.

i) ☐ 16 ii) ☐ 17 iii) ☐ 18 iv) ☐ 19 v) ☐ 20

- f) Slike bur kan også lages med Cd^{2+} -ioner. Kryss av for riktig egenskap til disse koordinasjonssentrene.

i) ☐ Høyspinn ii) ☐ Lavspinn iii) ☐ Verken i) eller ii)

Likevektsreaksjonene som beskriver hvordan et koordinasjonsbur, Co-H, tar opp DMMF-molekyler kan skrives på følgende måte:

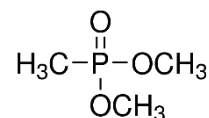


hvor Co-H: Koordinasjonsbur med Co-metallioner.

K : Likevektskonstant.

DMMF: Dimetylmetylfosfonat.

En modells substans for et kjemisk stridsmiddel.



g) I acetonitrilløsning kan koordinasjonsburet kun ta opp ett DMMF-molekyl.

Likevektskonstanten ved 298 K er $K_1 = 4.0 \text{ M}^{-1}$. Beregn den molare konsentrasjonen av frie DMMF-molekyler i en løsning med følgende startkonsentrasjoner:

$[\text{Co-H}]_{\text{start}} = 0,100 \text{ M}$ og $[\text{DMMF}]_{\text{start}} = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

[DMMF] = M

- h) I vann kan Co-H-buret ta opp to DMMF-molekyler. Likevektskonstantene ved 298 K er $K_1 = K_2 = 7.0 \text{ M}^{-1}$. En vandig løsnig kan renses for DMMF ved ekstraksjon, der Co-H-DMMF og Co-H-(DMMF)₂ selektivt fjernes fra løsningen i flere omganger. Beregn prosentandelen DMMF-molekyler som har blitt fjernet etter det første rensetrinnet når $[\text{Co-H}]_{\text{start}} = 0,100 \text{ M}$ og $[\text{DMMF}]_{\text{start}} = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.

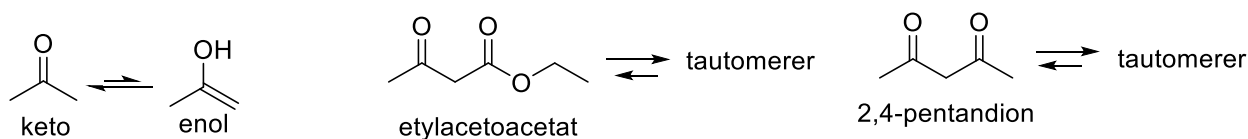
Prosentandel DMMF fjernet: %

Oppgave 6

9 % av totalen

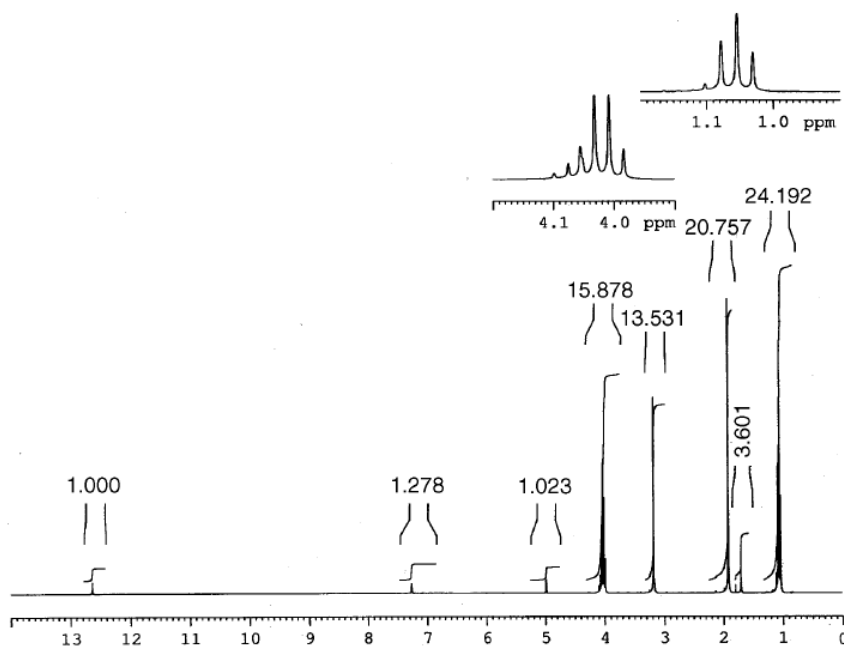
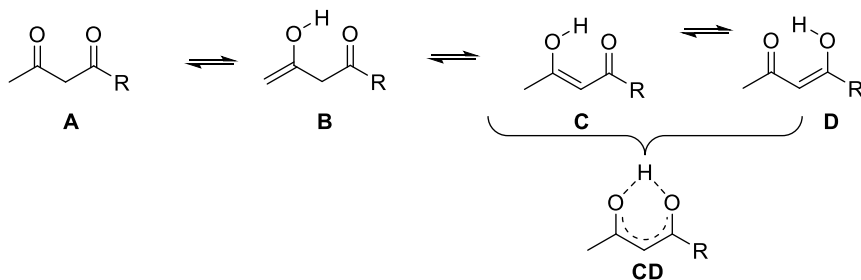
a	b	c	d	e	f	g	Oppgave 6	%
10	10	10	10	10	10	10	70	9

Karbonylforbindelser er ofte i keto-enol-likevekt. Enolformen er svært viktig i kondensasjonsreaksjoner som involverer karbonylforbindelser.



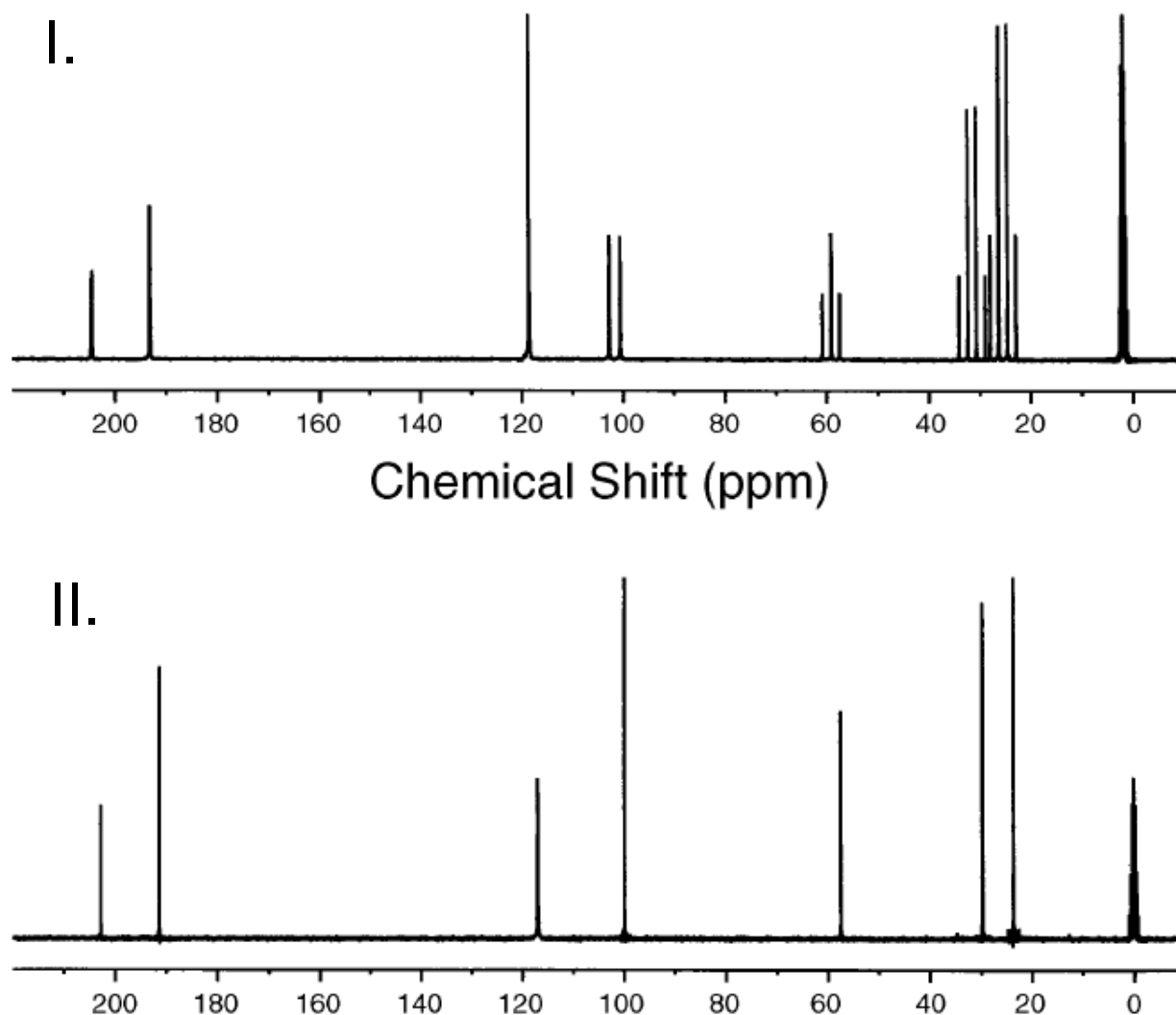
Keto-enol tautomeriseringsreaksjonen til etylacetoacetat og 2,4-pentandion har blitt studert ved hjelp av ^1H - og ^{13}C -NMR.

I teorien kan etylacetoacetat eksistere i tre forskjellige enoltautomerformer (**B-D**) i benzenløsning. **CD** er en tidsmidlet gjennomsnittsstruktur som ofte observeres på NMR-tidsskalaen.



^1H -NMR-spekter av etylacetoacetat i C_6D_6 (restsignal ved 7,16 ppm). Integralverdiene for signalene i spekteret er angitt over integralkurvene.

En tilsvarende situasjon kan gjøre seg gjeldende for 2,4-pentandion. ^{13}C -spektrene under har blitt tatt opp i CD_3CN .



I: Protonkoblet og II: proton-dekoblet ^{13}C -NMR-spekter av 2,4-pentandion i CD_3CN (118,26 og 1,32 ppm)

Characteristic ^1H NMR Chemical Shifts

Type of Hydrogen (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chemical Shift (ppm)	Type of Hydrogen (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chemical Shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0 (by definition)		
RCH_3	0.9	RCH=O	9.5-10.1
RCH_2R	1.2-1.4	RCOOH'	10-13
R_3CH	1.4-1.7	RCOCH_3	2.1-2.3
RCH_2I	3.2-3.3	RCOCH_2R	2.2-2.6
RCH_2Br	3.4-3.5	RCOOCH_3	3.7-3.9
RCH_2Cl	3.6-3.8	RCOOCH_2R	4.1-4.7
RCH_2F	4.4-4.5	$\text{R}_2\text{C=CRCHR}_2$	1.6-2.6
RCH_2NH_2	2.3-2.9	$\text{R}_2\text{C=CH}_2$	4.6-5.0
RCH_2OH	3.4-4.0	$\text{R}_2\text{C=CHR}$	5.0-5.7
RCH_2OR	3.3-4.0	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$	1.5-1.6	ArCH_3	2.2-2.5
R_2NH	0.5-5.0	ArCH_2R	2.3-2.8
ROH	0.5-6.0	ArH	6.5-8.5

Characteristic ^{13}C NMR Chemical Shifts

Type of Carbon (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chemical Shift (ppm)	Type of Carbon (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chemical Shift (ppm)
RCH_3	10-25	$\text{RC}(\text{triple bond})\text{CR}$	65-85
RCH_2R	20-35	RCH=CHR	120-140
R_3CH	25-35	ArylC	120-140
RCH_2COR	35-50	RCOOR	160-180
RCH_2Br	25-35	RCONR_2 (amide)	165-180
RCH_2Cl	40-45	RCOOH	175-185
RCH_2NH_2	30-65	RCHO	190-205
RCH_2OH	60-70	RCOR	200-215
RCH_2OR	65-70		

- a) Hvor mange ^1H -NMR-signaler (dvs. forskjellige kjemiske skift) vil etylacetoacetat-tautomerene **A**, **B**, **C** og **D** gi opphav til (se bort fra splitting)?

A:

B:

C:

D:

- b) På hvilken måte vil tidsmidlingen (**CD**) endre antallet signaler i protonspekteret?

- c) Hvor mange ^{13}C -NMR-signaler (dvs. forskjellige kjemiske skift) vil 2,4-pentandion-tautomerene **A**, **B**, **C** og **D** gi opphav til?

A:

B:

C:

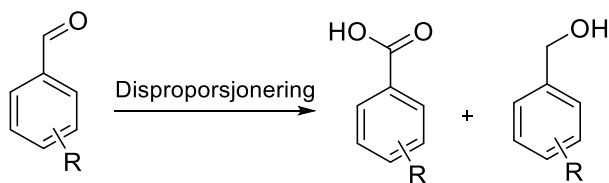
D:

- d) På hvilken måte vil tidsmidlingen (**CD**) endre antallet signaler i karbonspekteret?

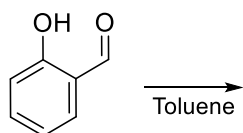
- e) Forklar hvilke tautomerer (**A-D**) som kan identifiseres i ^1H -NMR-spekteret (eller muligens blandinger av fremtredende og mindre fremtredende tautomerer). Identifiser karakteristiske signaler.

- f) Forklar hvilke tautomerer (**A-D**) som kan identifiseres i ^{13}C -NMR-spekteret (eller muligens blandinger av tautomerer). Identifiser karakteristiske signaler.

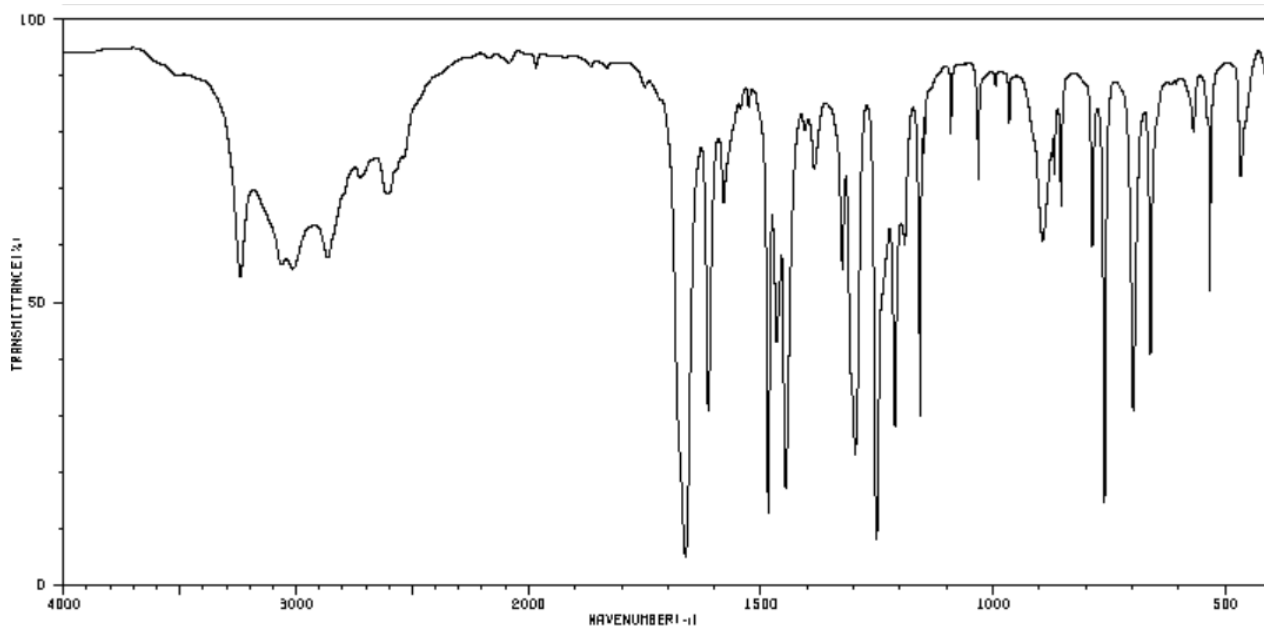
Disproporsjonering er en prosess der to molekyler av samme type blir henholdsvis oksidert og redusert, noe som resulterer i to produkter. For (aromatiske) aldehyder gir prosessen alkoholer og syrer.



Spørsmål. Etter lang tids lagring av en toluenløsning (metylbenzen) av salicylaldehyd ble fire forbindelser isolert fra løsningen. Disse ga opphav til fire forskjellige IR-spektra (**1-4**). Identifiser forbindelsene ved å peke på karakteristiske signaler for hver forbindelse. Bruk tabellene med IR-absorpsjonsfrekvenser.

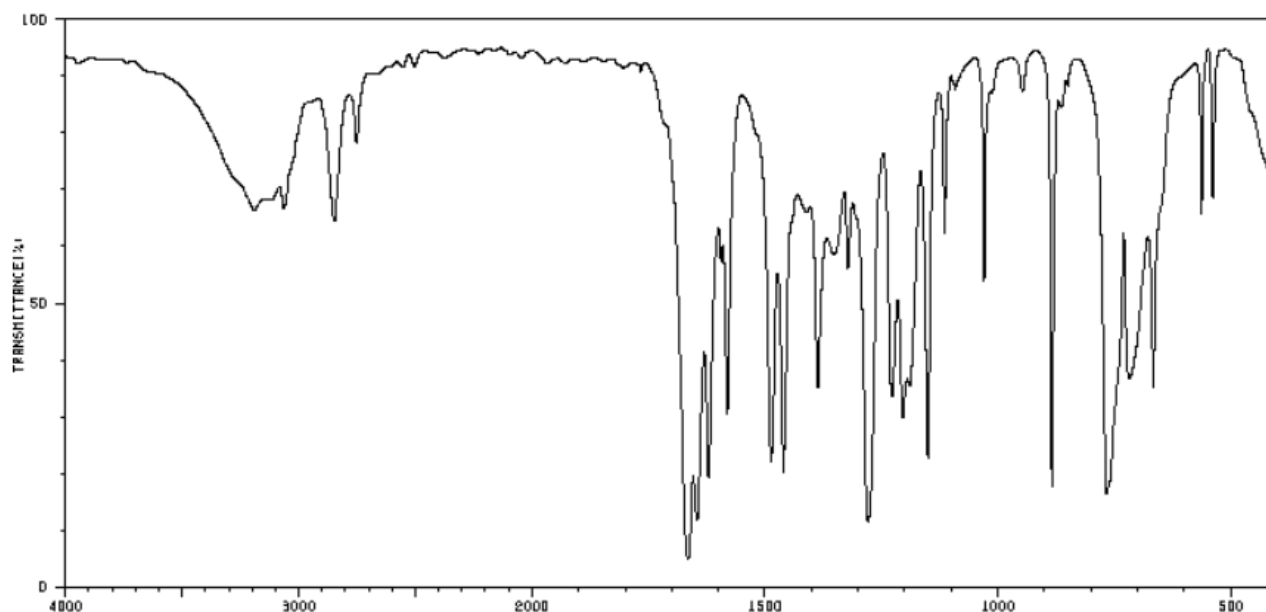


1.



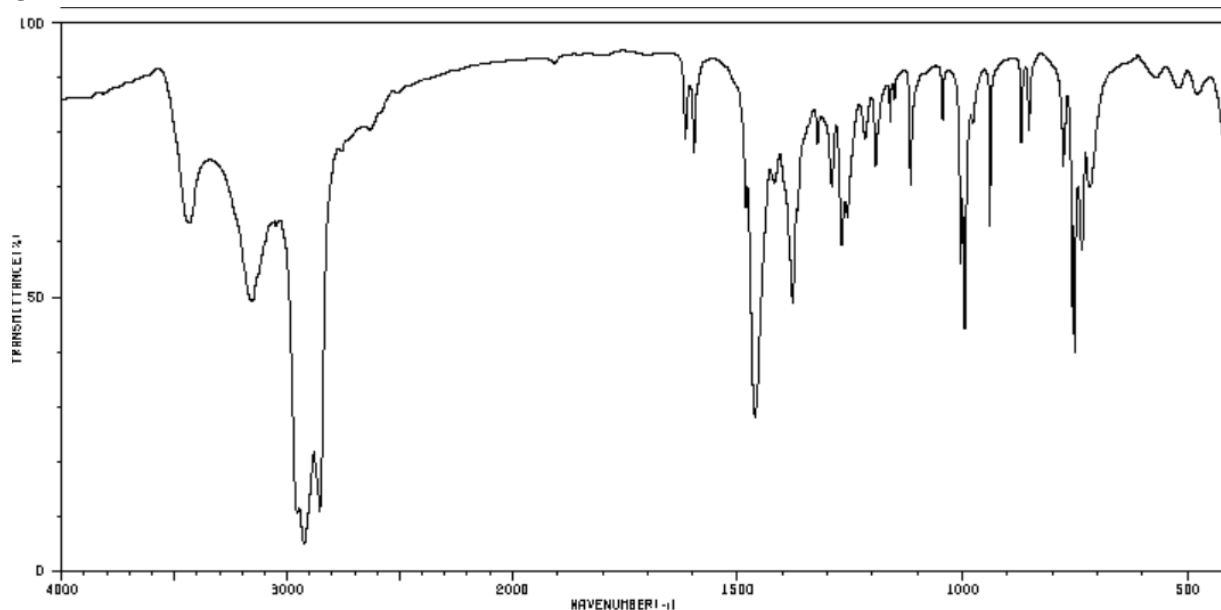
3240	62	1680	64	1325	63	1161	72	786	67
3013	53	1527	81	1297	21	1091	77	760	13
2864	55	1484	12	1251	7	1032	68	699	29
2724	70	1467	41	1239	49	966	79	661	38
2605	66	1447	16	1212	26	893	58	589	77
1662	4	1405	77	1190	56	868	70	533	50
1613	29	1386	70	1167	28	863	64	467	70

2.



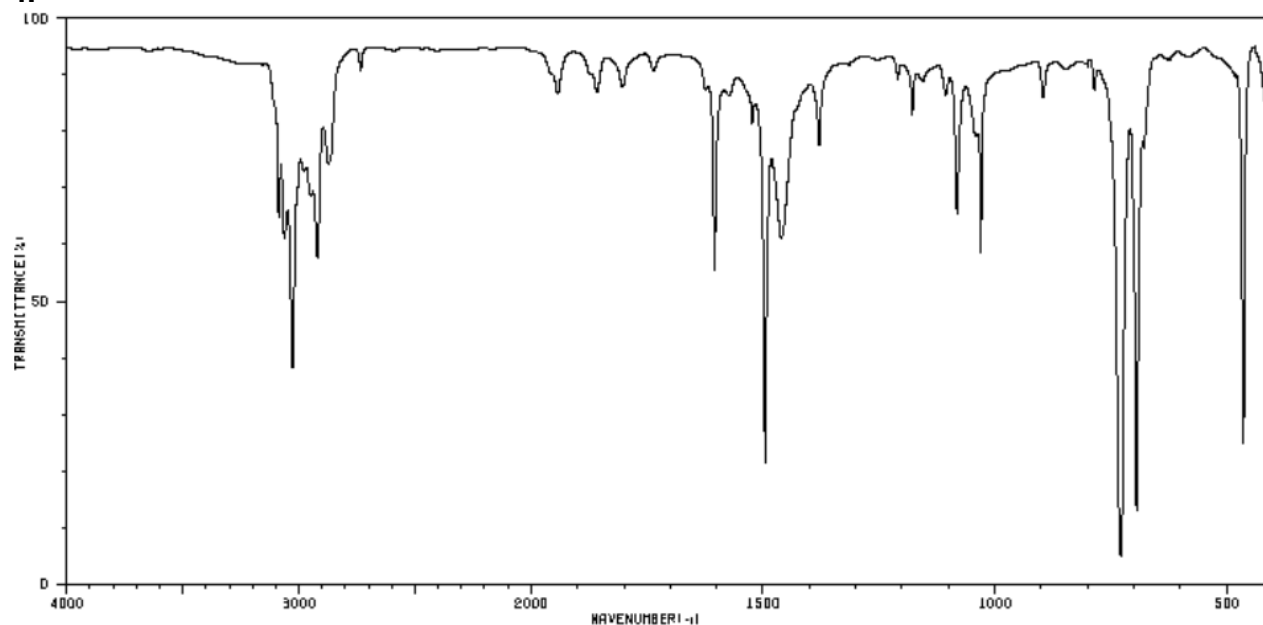
WAVENUMBER (cm⁻¹)					
3189	64	1696	66	1279	10
3064	64	1581	29	1228	32
2847	82	1487	21	1204	26
2762	74	1460	19	1190	34
1665	4	1387	33	1151	21
1645	11	1353	57	1114	80
1621	18	1322	63	1092	84
				1087	86
				1029	52
				1013	84
				947	84
				884	17
				864	81
				767	16
				718	36
				667	34
				563	64
				539	66

3.



3436	60	1697	72	1291	68	1116	68	862	77
3157	47	1482	64	1269	57	1044	79	776	70
2955	10	1461	26	1257	82	1004	53	757	46
2924	4	1418	68	1217	77	996	42	761	38
2855	10	1378	47	1194	70	977	79	735	57
1816	77	1367	64	1162	79	939	60	717	68
1606	84	1322	74	1162	81	870	74	621	84

4.



3087	62	1868	84	1210	86	896	81
3062	58	1803	84	1179	79	786	84
3028	37	1605	53	1156	86	729	4
2948	66	1624	79	1107	84	696	12
2920	55	1496	20	1082	62	678	74
2873	70	1461	58	1042	77	465	29
1942	84	1379	74	1030	67		

IR Absorption Frequencies Table

Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups			
Functional Group	Type of Vibration	Characteristic Absorptions (cm⁻¹)	Intensity
Alcohol			
O-H	(stretch, H-bonded)	3200-3600	strong, broad
O-H	(stretch, free)	3500-3700	strong, sharp
C-O	(stretch)	1050-1150	strong
Alkane			
C-H	stretch	2850-3000	strong
-C-H	bending	1350-1480	variable
Alkene			
=C-H	stretch	3010-3100	medium
=C-H	bending	675-1000	strong
C=C	stretch	1620-1680	variable
Alkyl Halide			
C-F	stretch	1000-1400	strong
C-Cl	stretch	600-800	strong
C-Br	stretch	500-600	strong
C-I	stretch	500	strong
Alkyne			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
-C≡C-	stretch	2100-2260	variable, not present in symmetrical alkynes
Amine			
N-H	stretch	3300-3500	medium (primary amines have two bands; secondary have one band, often very weak)
C-N	stretch	1080-1360	medium-weak
N-H	bending	1600	medium
Aromatic			
C-H	stretch	3000-3100	medium
C=C	stretch	1400-1600	medium-weak, multiple bands
Analysis of C-H out-of-plane bending can often distinguish substitution patterns			
Carbonyl			
C=O	stretch	1670-1820	strong
(conjugation moves absorptions to lower wave numbers)			
Ether			
C-O	stretch	1000-1300 (1070-1150)	strong

Nitrile			
CN	stretch	2210-2260	medium
Nitro			
N-O	stretch	1515-1560 & 1345-1385	strong, two bands

IR Absorption Frequencies of Functional Groups Containing a Carbonyl (C=O)

Functional Group	Type of Vibration	Characteristic Absorptions (cm ⁻¹)	Intensity
Carbonyl			
C=O	stretch	1670-1820	strong
(conjugation moves absorptions to lower wave numbers)			
Acid			
C=O	stretch	1700-1725	strong
O-H	stretch	2500-3300	strong, very broad
C-O	stretch	1210-1320	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740-1720	strong
=C-H	stretch	2820-2850 & 2720-2750	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1640-1690	strong
N-H	stretch	3100-3500	unsubstituted have two bands
N-H	bending	1550-1640	
Anhydride			
C=O	stretch	1800-1830 & 1740-1775	two bands
Ester			
C=O	stretch	1735-1750	strong
C-O	stretch	1000-1300	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1705-1725	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850 4-membered - 1780 5-membered - 1745 6-membered - 1715 7-membered - 1705	strong
α,β -unsaturated	stretch	1665-1685	strong
aryl ketone	stretch	1680-1700	strong

- g) Identifiser forbindelsene og begrunn kort svarene dine. (Husk at eksperimentelle IR-strekkefrekvenser til en viss grad vil avvike fra tabellverdier på grunn av interaksjoner mellom funksjonelle grupper).

1:

2:

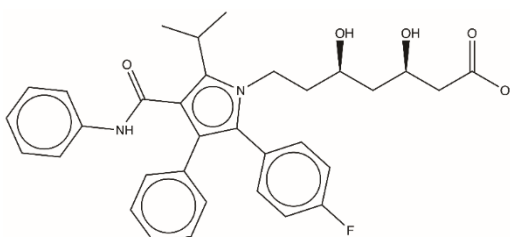
3:

4:

Oppgave 7

9 % av totalen

a	B	c	d	e	f	g	h	Oppgave 7	%
10	10	10	10	10	10	10	10	80	9

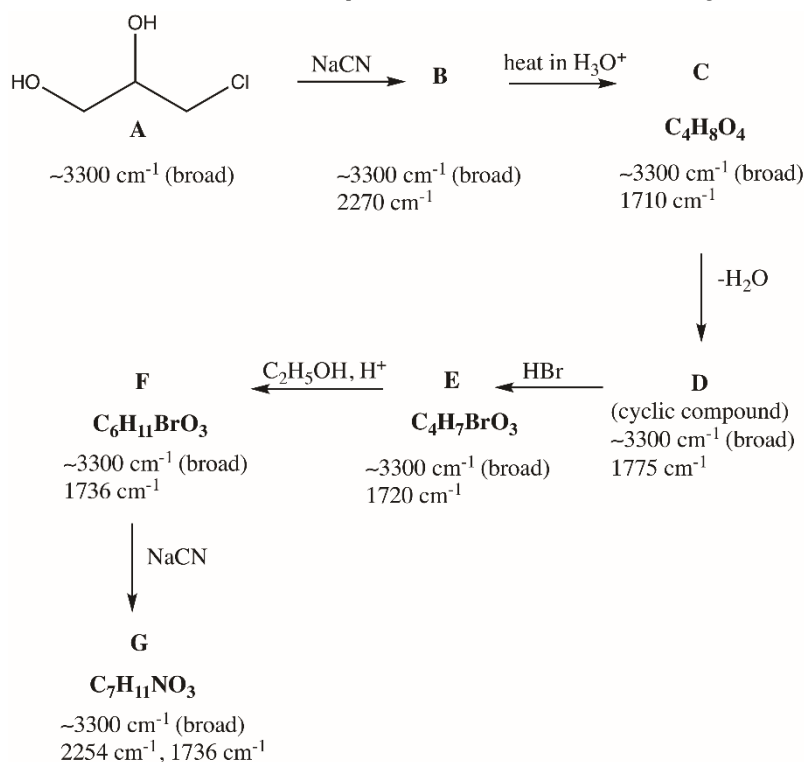


Pfizers kolesterolsenkende legemiddel Lipitor var tidligere verdens bestselgende legemiddel. Virkestoffet i Lipitor, atorvastatin, tilhører en legemiddelgruppe kalt statiner. Atorvastatin virker ved å hemme HMG-CoA-reduktase i leveren, et enzym som er involvert i syntesen av kolesterol.

De første trinnene i flertrinnsyntesen av Lipitor er vist nedenfor.

De mest karakteristiske IR-strekkefrekvensene for mellomproduktene i syntesen er gitt i boksene. Ingen strekkefrekvenser for C–C eller C–H-bindinger er inkludert. Strekkefrekvenser for enkeltbindinger til noe annet enn hydrogen befinner seg utenfor det aktuelle området. Det er ikke forventet at du skal kunne strekkefrekvensene under, men du skal kunne bruke dem til å resonnerer deg fram til strukturene til de ukjente forbindelsene.

Legg merke til at ikke alle biprodukter er vist i reaksjonsskjemaet nedenfor



a) Tegn strukturene til forbindelsene **B** til **G**.

B:

C:

D:

E:

F:

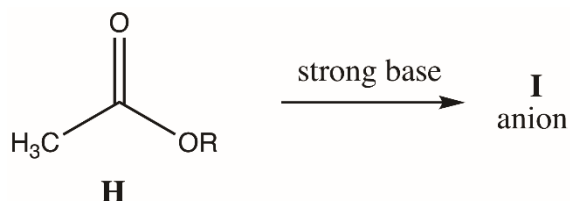
G:

- b) Fyll ut en tabell (på svararket) over IR-absorpsjonsfrekvenser tilsvarende den du ser under for hver av forbindelsene **A** til **M** med utgangspunkt i informasjonen du får gjennom hele denne oppgaven.

Svar:

absorpsjon / cm^{-1}	~ 3300 (bred)		2250-2275		1700-1740
binding		C=O i en liten ring		N-H	

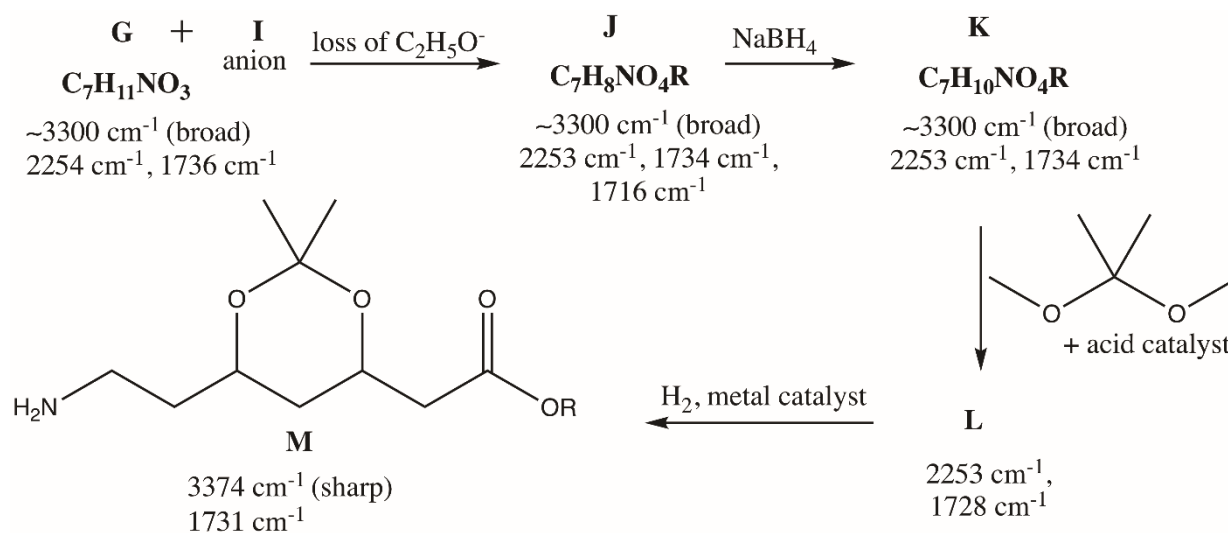
Esteren **H** deprotoneres av sterke baser under dannelse av den reaktive anioniske karbon-nukleofilen **I**. R-gruppen i strukturen er en alkylkjede som forblir uforandret gjennom hele syntesen.



- c) Tegn strukturen til anionet **I**.



Syntesen fortsetter som vist nedenfor:



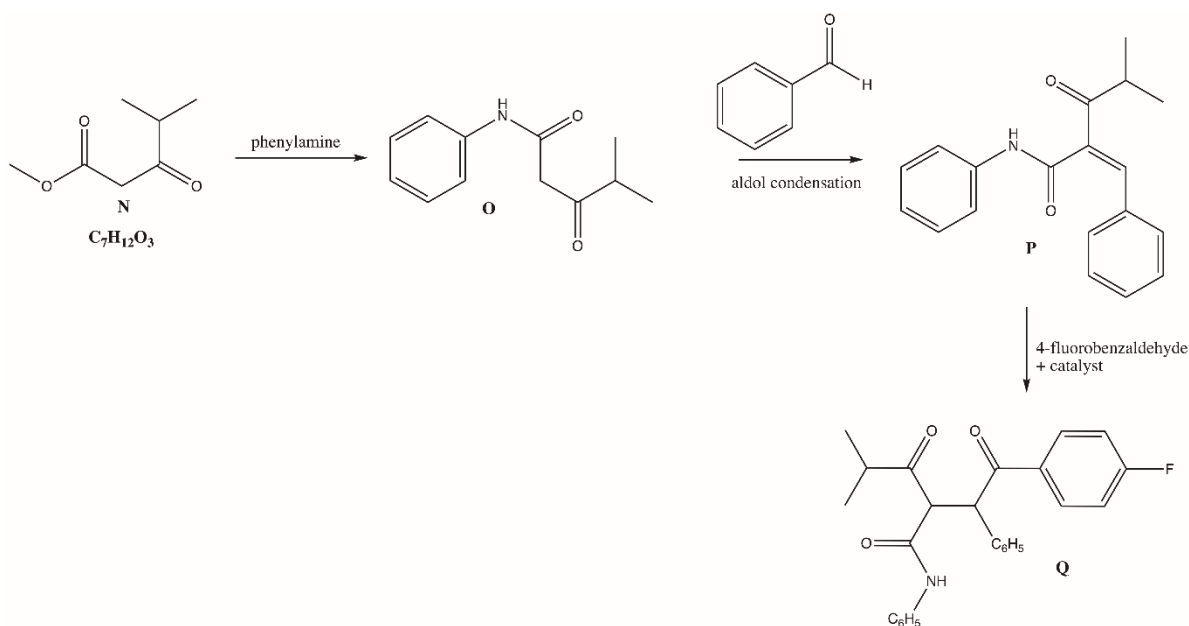
d) Tegn strukturene til forbindelsene **J**, **K** og **L**.

J:

K:

L:

I en separat gren av syntesen reagerer **N** med fenylamin under dannelse av forbindelse **O**. Denne forbindelsen reagerer så med benzaldehyd i en aldolkondensasjon under dannelse av forbindelse **P**. **P** reagerer videre med fluorbenzaldehyd ved tilstedeværelse av en katalysator under dannelse av forbindelse **Q**.



e) Tegn strukturene til fenylamin og 4-fluorbenzaldehyd.

Fenylamin:

4-Fluorbenzaldehyd:

Slutt på oppgavesettet