

NLD-1 T-0 C-1

NLD-1
Theory
HIL F61,Gp. VII,E07

Theory


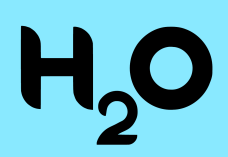

Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

DELEGATION PRINT

Algemene instructies

- Deze toets bestaat uit **10 opgaven**.
- Elk signaal wordt met een koebel gegeven.
- Je begint aan de opgaven na het **START** commando. Dan heb je **5 uur** om de toets te maken.
- Alle antwoorden moet je in de daartoe bestemde antwoordkaders op **de antwoordbladen** schrijven. Gebruik de achterkant van de bladen in het opgavenboekje als kladpapier. Denk er aan dat alles wat je buiten de kaders schrijft, niet wordt nagekeken.
- Schrijf, waar nodig, de relevante berekeningen in de daartoe bestemde kaders. Je kunt alleen de maximumscore krijgen als ook de berekeningen zijn gegeven.
- Als je in een multiple choice vraag **je antwoord wilt veranderen**, maak het vierkantje dan helemaal vol en zet er een **nieuw leeg vierkantje** naast.
- Gebruik alleen de verstrekte pen en rekenmachine.
- De officiële Engelse tekst van de toets is op aanvraag beschikbaar en dient alleen voor opheldering.
- De toezichthouders geven **30 minuten** voor het **STOP** commando een waarschuwing.
- Je moet onmiddellijk **stoppen** met werken als het **STOP** commando is gegeven. Doe je dat niet, dan kan dat ertoe leiden dat je toets ongeldig wordt verklaard.
- Als de toezichthouder je daartoe opdracht heeft gegeven, doe je het **toetsboekje en de antwoordbladen met het voorblad bovenop** in de envelop. **Plak** de envelop **niet dicht**.
- Je mag je werkplek niet zonder toestemming verlaten. Als je hulp nodig hebt, moet je de desbetreffende nonverbale communicatiekaart omhoog steken (zie hierna voor de betekenissen).
- **Schrijf niets** in of bij de QR codes.

		
Ik moet naar de WC, wil iets eten of even pauzeren	Ik wil mijn waterflesje vullen	Ik wil de officiële Engelse tekst inzien

Betekeningen van de nonverbale communicatiekaarten.

SUCCEES!

DELEGATION PRINT

Informatie over opgaven en scores

	Titel	Opgaven pagina's	Antwoord pagina's	Totaalscore	Percentage
1	Moleculaire Beeldvorming	4	4	22	5
2	Elektrochemische CO ₂ reductie	4		35	5
3	Kunstmatige Fotosynthese	4	6	29	6
4	Gefluorineerde en Hypervalente Verbindingen	6	4	34	6
5	Hydro-ontzwaveling	3	5	34.5	7
6	Directe Omzetting van Methaan naar Methanol	5	5	32	7
7	Enzymkinetiek	4	6	34	7
8	De Nazarovreactie	3	3	31	5
9	Elektrolyse in Organische Synthese	5	5	29	6
10	Zwitserland - Het Land van de Farmacie	6	4	39	6
Totaal					60

Fysische constanten en vergelijkingen

Constanten

Constante van Planck	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Constante van Boltzmann	$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
Lichtsnelheid	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementair ladingsquantum	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante van Avogadro	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universele gasconstante	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante van Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Standaarddruk	$p_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
SHE:	Standaard Waterstof Elektrode ($p = 1 \text{ bar}$)
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Elektrische lading & stroom	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$
Absolute nulpunt	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$
Ångstrom	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
pico (p)	10^{-12}
nano (n)	10^{-9}
micro (μ)	10^{-6}
milli (m)	10^{-3}
centi (c)	10^{-2}
deci (d)	10^{-1}
kilo (k)	10^3
mega (M)	10^6
giga (G)	10^9
tera (T)	10^{12}
Pi (π)	$\pi = 3.141592 \dots$
Getal van Euler	$e = 2.718281 \dots$

Vergelijkingen

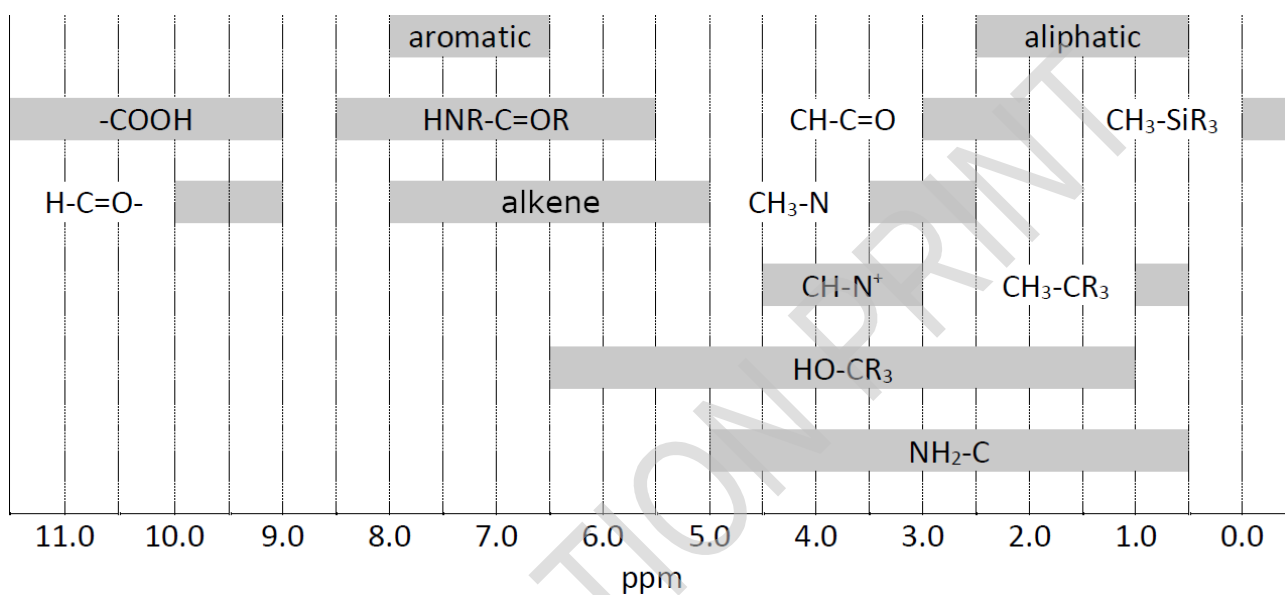
Ideale gaswet	$pV = nRT = Nk_B T$
Gibbs vrije energie	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ $\Delta_r G^\circ = -nFE_{cell}^\circ$ waarin n het aantal elektronen is $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Concentratiebreuk Q voor de reactie: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Vergelijking van Nernst	$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$
Elektrische stroom	$I = Q/t$
Vergelijking van Faraday	$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$
Energie van de lading q in een elektrisch veld	$E = k \frac{q_1 q_2}{d}$
Wet van Arrhenius	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$
Wet van Lambert-Beer	$A = \log(I_0/I_1) = \varepsilon \cdot l \cdot c$ (A is absorbance) of $E = \log(I_0/I_1) = \varepsilon \cdot l \cdot c$ (E is extinctie)
Henderson-Hasselbalch vergelijking	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energie van een foton	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Geïntegreerde snelheidsvergelijkingen voor ...	
... nulde orde	$[A] = [A]_0 - kt$
... eerste orde	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
... tweede orde	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Halveringstijd voor een eerste orde reactie	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Halveringstijd voor een tweede orde proces	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$
Radioactiviteit	$A = k \cdot N$
Oppervlakte van een bol met straal R	$A = 4\pi R^2$
Volume van een bol met straal R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Periodiek System van de Elementen

1	2																
H	He																
1.008	4.003																
3	4																
Li	Be																
6.94	9.01																
11	12																
Na	Mg																
22.99	24.31																
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39.10	40.08	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.38	69.72	72.63	74.92	78.97	79.90	83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.95	[98]	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
132.91	137.33		178.49	180.95	183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	[209]	[210]	[212]
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
[223]	[226]		[267]	[268]	[269]	[270]	[270]	[278]	[281]	[282]	[285]	[286]	[289]	[290]	[293]	[294]	[294]
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
138.91	140.12	140.91	140.24	[145]	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.05	174.97			
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
[227]	232.04	231.04	238.03	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[266]			

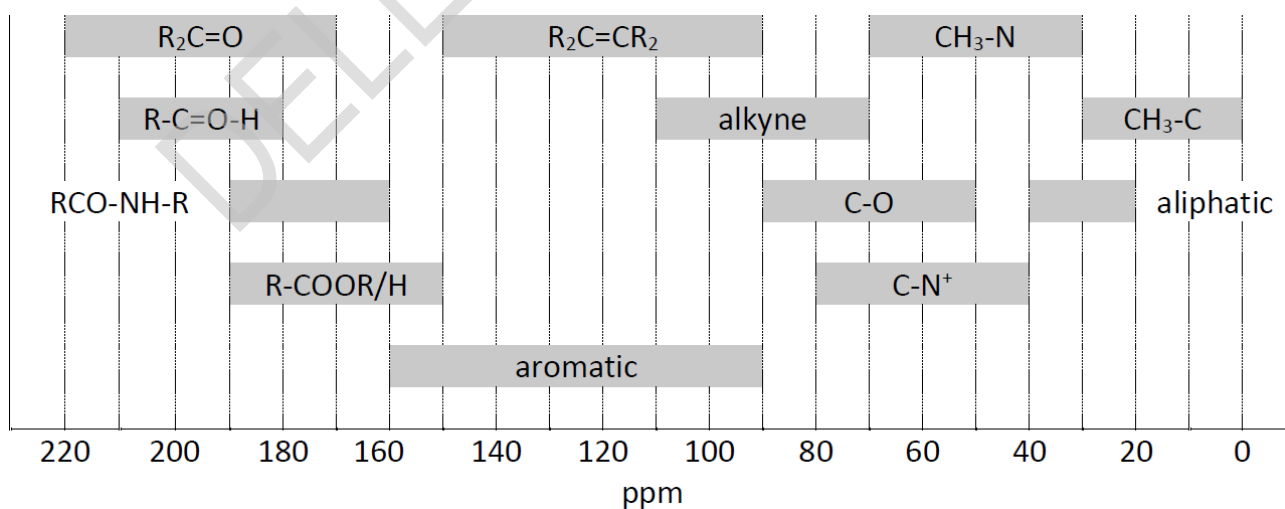
Tabel van NMR Chemische Verschuivingen

¹H NMR Chemische Verschuivingen



aromatic is aromatisch, aliphatic is alifatisch en alkene is alkeen

¹³C NMR Chemische Verschuivingen

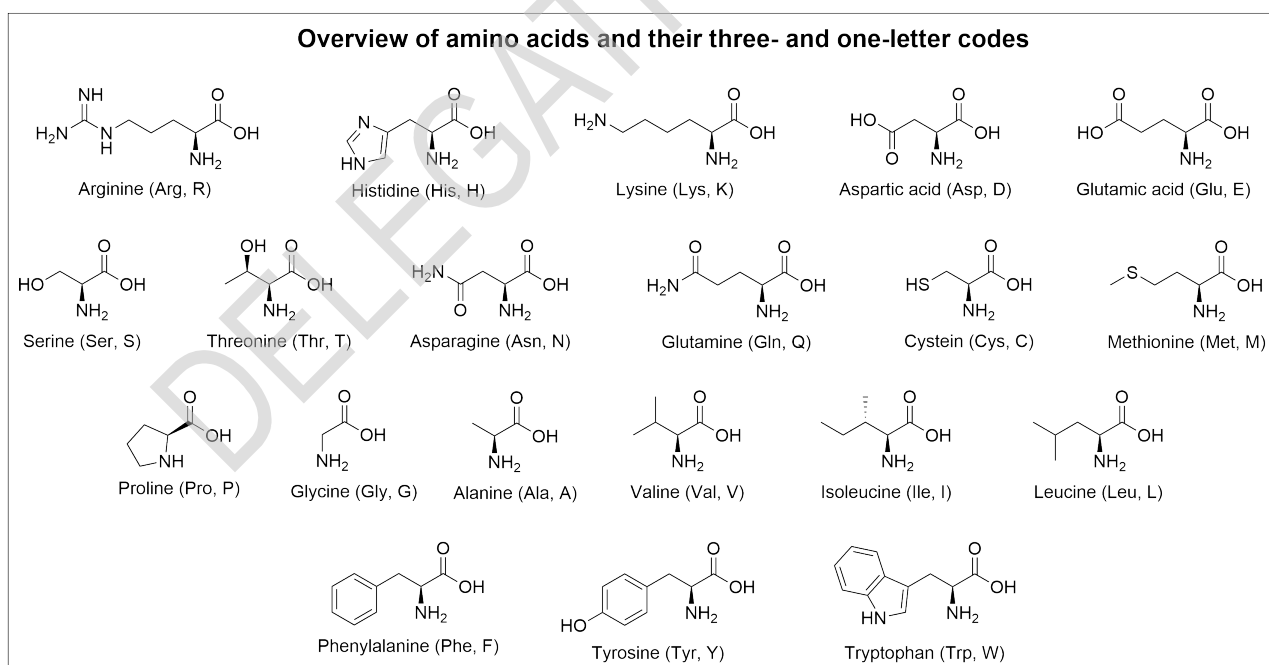


aromatic is aromatisch, aliphatic is alifatisch en alkyne is alkyne

¹H NMR Koppelingsconstanten

Type waterstofaatom	$ J_{ab} $ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2CH_a-CR_2H_b$	2-12
$R_2CH_a-CR_2-CR_2H_b$	In het geval van vrije rotatie: < 0.1 Anders (gefixeerd): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0.5-3
$RH_aC=CR-CR_2H_b$	0.5-2.5

Lijst van Amino zuren



Overzicht van de amino zuren met hun drie- en éénletter codes

Aspartic acid is asparaginezuur; Glutamic acid is glutaminezuur; Cystein is cysteïne en Tryptophan is tryptofaan (de overige namen in de tabel zijn in het Nederlands hetzelfde)

Moleculaire Beeldvorming

5% van het totaal											
Vraag	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Totaal
Punten	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
Score											

Moleculaire beeldvorming is een krachtige techniek in de medische diagnostiek. De kern ^{99m}Tc (m = meta-stabiel), een isomeer van de isotoop ^{99g}Tc (g = grondtoestand), heeft uitstekende stralingseigenschappen (γ -straler, $t_{1/2} = 6.015$ uur) voor radiografie. ^{99m}Tc wordt verkregen door β^- verval van een moederkern in een zogenoemde technetiumgenerator, zoals ^{99m}Tc -pertechnetaat [$^{99m}\text{TcO}_4$] $^-$.

- 1.1** **Geef** de formule van de moederkern (**A**) van ^{99m}Tc en die van het uitgestraalde deeltje (**B**). 1.0pt
A \longrightarrow ^{99m}Tc + **B**

1.2 Geef, op het antwoordblad, de oxidatiegetallen van het radioactieve metaal ^{99m}Tc in de volgende deeltjes waarin ^{99m}Tc voorkomt. 2.0pt

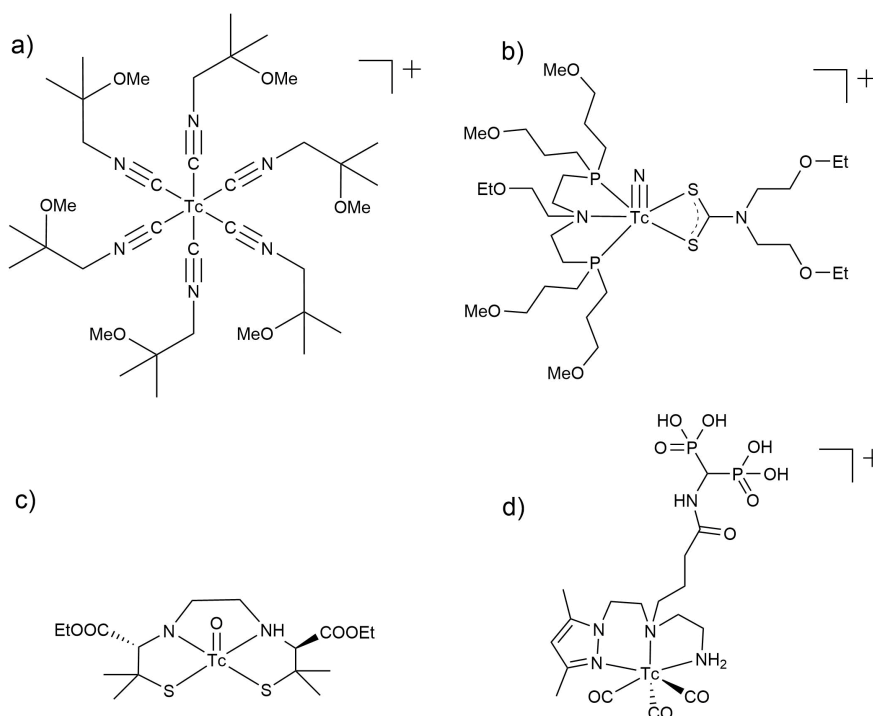


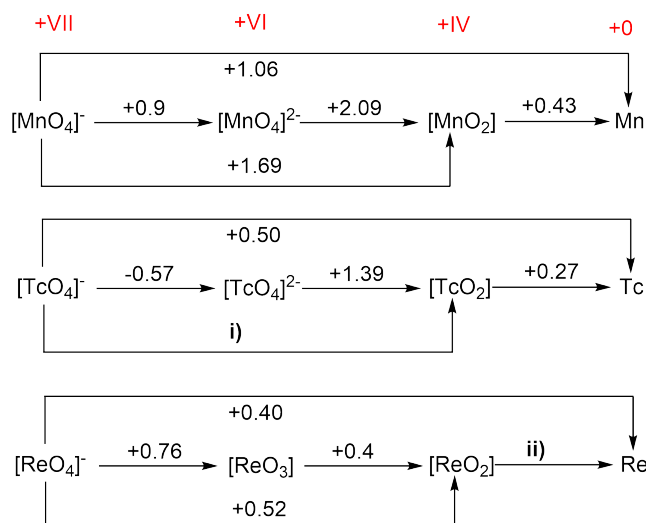
Figure 1. a) ^{99m}Tc -Sestamibi (Cardioliet) hart-beeldvorming,

b) ^{99m}Tc -DBODC5 hart-beeldvorming,

c) Neuroliet® hersen-beeldvorming

d) bot-beeldvorming

De redoxpotentialen van de elementen uit groep VII, mangaan (**Mn**), technetium (**Tc**) en rhenium (**Re**), ook wel genoemd de mangaantriade, volgen de algemene trend uit het periodiek systeem (zie **figuur 2** hierna).



Figuur 2: Latimerdiagrammen van de mangaantriade in zuur milieu ten opzichte van de standaard waterstofelektrode (SHE), potentialen zijn in Volt gegeven.

1.3 **Bereken** de twee ontbrekende redoxpotentialen **i)** en **ii)**. 2.0pt

1.4 Vergelijk $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ en $[\text{ReO}_4]^-$. **Kies** welke de sterkste oxidator is; **zet** een vinkje bij het juiste antwoord op het antwoordblad. 1.0pt

1.5 **Kan**, gezien de gegevens in **figuur 2**, TcO_2 in zuur milieu worden omgezet tot Tc en TcO_4^{2-} ? 1.0pt

Tc en Re complexen met oxidatiegetal +V (d^2 systemen) die een eindstandige oxo- ($\text{O}=\text{O}$) of nitrido-ligand ($\text{N}\equiv$) hebben, zijn diamagnetisch. Op het antwoordblad zijn drie mogelijke energiediagrammen voor de moleculaire orbitalen weergegeven.

1.6 **Geef** met een vinkje **aan** welk energiediagram het waargenomen diamagnetisme verklaart. **Teken** in het gekozen diagram de elektronenconfiguratie die daarmee overeenkomt. 2.0pt

$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{}^{99}\text{TcO}_4]$ is een stof die algemeen wordt gebruikt als beginstof in de chemie van ${}^{99}\text{Tc}$. Het is een kleurloos poeder. Wanneer een geconcentreerde oplossing van HCl wordt toegevoegd, ontstaat een groen complex, met formule $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{}^{99}\text{TcOCl}_4]$.

1.7 **Geef** de vergelijking van de halfreactie van de oxidator en van de reductor én van de totale reactie van deze redoxreactie. Gebruik ion- en/of molecuulformules. 4.0pt

Alle $^{99\text{m}}\text{Tc}$ radiotracers in klinieken worden bereid in zogenoemde “one pot” reacties, met behulp van commercieel verkrijgbare kits. Zo heeft bijvoorbeeld een eluaat van een $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator een activiteit van 12.5 GBq (GBq = giga Becquerel, het verval van 10^9 kernen per seconde; $^{99\text{m}}\text{Tc}$ $t_{1/2} = 6.015$ uur).

1.8 **Bereken** hoeveel mol $^{99\text{m}}\text{Tc}$ in zo'n monster aanwezig is.

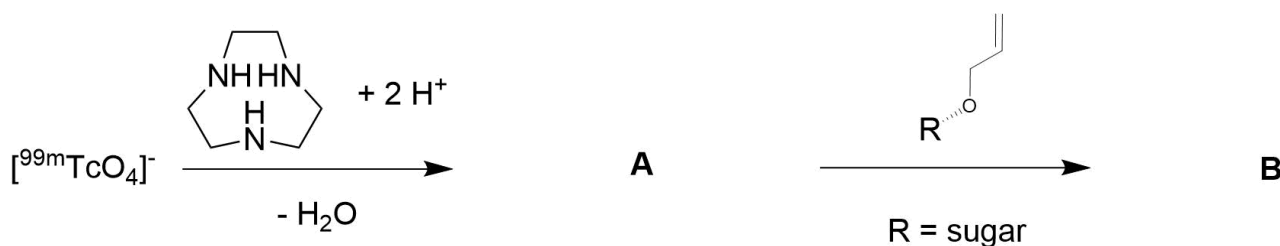
4.0pt

Voor een standaard beeldvormingsonderzoek wordt ongeveer 200 MBq $^{99\text{m}}\text{Tc}$ aan een patiënt toegediend.

1.9 **Bereken** hoeveel uur de patiënt moet wachten tot de activiteit is gedaald tot onder 1% van de beginactiviteit. Neem aan dat geen activiteit verloren gaat door uitscheiding.

2.0pt

Bioconjugatie van radioactieve metalen is chemisch gezien een uitdaging. Een recent voorbeeld is de (3+2) cycloadditie van $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcO}_3(\text{tacn})]^+$ (**A**) (tacn is 1,4,7-triazacyclononaan) met alkenen. In deze context betekent (3 + 2) het aantal atomen dat bij de cycloadditie betrokken is en niet het aantal elektronen. Het volgende schema geeft een voorbeeld weer van deze reactie waarbij een beschermd koolhydraat wordt gelabeld.



1.10 **Teken** de structuurformule van verbinding **A** en van verbinding **B** op je antwoordblad. **Geef** ook het oxidatiegetal van het technetium in deze deeltjes. (in het schema: sugar is suiker)

3.0pt

Elektrochemische CO₂ reductie

5% van het totaal								
Vraag	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Totaal
Punten	2	8	3	3	5	8	4	33
Score								

De laatste tijd wordt de elektrochemische omzetting van CO₂ tot meer waardevolle producten gezien als een veelbelovende en technisch niet al te lastige benadering om de negatieve effecten van de toename van het CO₂ niveau in de atmosfeer te verminderen. Er zijn verschillende technieken ontwikkeld om dit doel te bereiken. Hieronder verdient CO₂ reductie door middel van elektrochemische technieken (CO₂RR) speciale aandacht vanwege de mogelijkheid om met behulp van hernieuwbare energie CO₂ om te zetten tot platformchemicaliën.

Elektrokatalysatoren zijn essentieel ten einde de CO₂RR, die van zichzelf langzaam verloopt, te versnellen maar ook om bij de elektrolyse de gewenste reactieproducten te vormen (productselectiviteit). In dit verband is het niet alleen de chemische aard van de katalysator die bepaalt wat de verschillende producten zijn die ontstaan bij de CO₂RR techniek, maar ook de karakteristieken qua vorm en lengte. Een nieuw concept op het gebied van het ontwerp van CO₂RR katalysatoren berust op de depositie op de elektrode van schuimachtige materialen, die een groot oppervlak bieden dat toegankelijk is voor reactanten (bijvoorbeeld H₂O, H₂ en CO₂). Materialen op koperbasis zijn de enige bekende metallische CO₂RR katalysatoren die in significante hoeveelheden koolwaterstoffen en alcoholen kunnen produceren via CO₂ elektrolyse.

Hieronder zijn de thermodynamische data van enkele stoffen gegeven:

	$\Delta_f H^\ominus$ kJ mol ⁻¹	S^\ominus , J mol ⁻¹ K ⁻¹
H₂O (l)	-285.83	69.95
O₂ (g)	0	205.15
H₂ (g)	0	130.68
CO₂ (g)	-393.52	213.79
ethanol (l)	-276.00	159.86
propanol-1 (l)	-302.54	192.80

Table 1. Standaardvormingsenthalpie $\Delta_f H^\ominus$ en standaardentropie S^\ominus van enkele stoffen onder standaardomstandigheden ($T = 298.15$ K, $p = 1$ bar).

Halfreactie	E (V) ten opzichte van SHE
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0.00

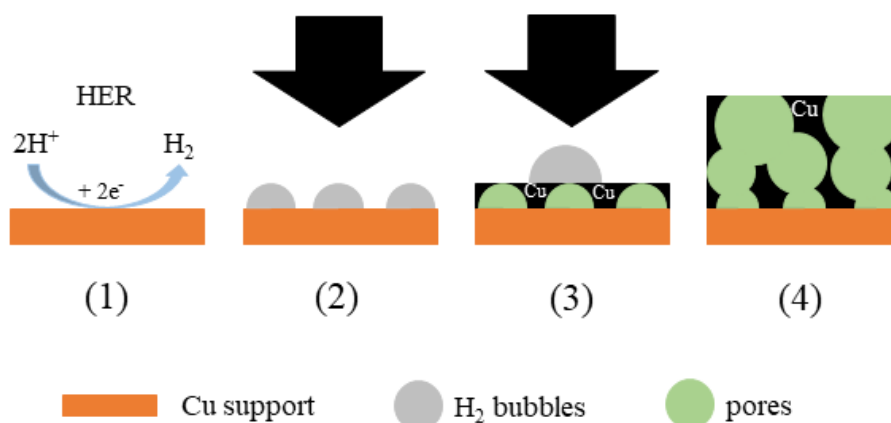
Tabel 2. Enkele halfreacties met bijbehorende standaardelektrodepotentialen.

<p>2.1 Geef de vergelijkingen van de halfreacties voor de volgende elektrochemische omzettingen in zuur milieu: (i) CO_2 tot ethanol; (ii) CO_2 tot propanol-1.</p>	2pt
<p>2.2 Combineer de halfreactie van de omzetting van CO_2 tot ethanol met de halfreactie van $\text{H}_2/2\text{H}^+$ die plaatsvindt aan de anode (positieve elektrode). Bereken vervolgens de energie van de vorming van ethanol uit CO_2 en H_2 en bereken de standaardelektrodepotentiaal van de halfreactie voor de omzetting van CO_2 tot ethanol.</p>	8pt
<p>2.3 Geef vergelijkingen van alle halfreacties die optreden aan de anode en aan de kathode.</p>	3pt

Figuur 1 toont het principe van de dynamische metaaldepositie op een patroon van waterstofbelletjes.

Figuur 2 toont afbeeldingen (van bovenaf gezien), die zijn verkregen met *scanning electron microscopy* (SEM), van drie verschillende soorten Cu schuim na onderbreking op verschillende tijdstippen van de metaaldepositie: 5 s, 20 s en 80 s

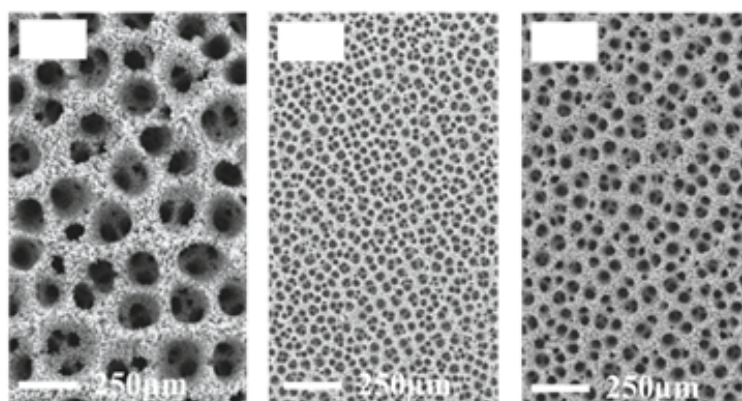
Processen waarbij de depositie van Cu schuim op de elektrode plaatsvindt (zie figuur 1), werden uitgevoerd in 1.5 M zwavelzuur dat 0.2 M kopersulfaat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bevat als bron voor koper. Een Cu plaatje (1 cm^2) dient als kathode en Pt folie als anode.



Figuur 1. Afbeelding van de depositie van schuimachtige materialen op de elektrode. Tijdens de elektrochemische metaaldepositie (zwarte pijlen) bij hoge stroomdichtheden in waterige oplossingen, vindt de de zogenoemde HER plaats op de Cu drager (1). Het oppervlak wordt dus gedeeltelijk bedekt door H₂ belletjes (2). De H₂ belletjes treden op als patroon voor de metaaldepositie (3). Het resultaat is dat een zeer poreus metaalschuim ontstaat (4).

Vertaling: Cu support is Cu drager, H₂ bubbles is H₂ belletjes, pores is poriën

- 2.4** Geef de juiste depositietijd **aan** bij de soorten Cu schuim die zijn weergegeven in **figuur 2 op het antwoordblad, in de witte vakjes linksboven**. Houd hierbij rekening met het beschreven mechanisme. 3pt



Figuur 2. Soorten Cu schuim die zijn verkregen door middel van Cu depositie op de elektrode bij een stroomdichtheid van $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$. De depositie werd onderbroken na het verstrijken van een verschillende tijdsduur: 5 s, 20 s en 80 s.

Systemen met het bimetaal Cu-Ag zijn uitstekende katalysatoren voor de elektrolyse van alcoholen uit CO₂. Via galvanostatische depositie werd 5.4 mg van een Cu-Ag-bimetaalschuimkatalysator (90 massa% Cu, 10 massa% Ag) gevormd op Cu folie (1 cm²), bij een stroomdichtheid van $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ gedurende 20 s (het minteken heeft betrekking op een reductieproces/kathodeproces). $M_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 107.868 \text{ g mol}^{-1}$

- 2.5** **Bereken** de Faraday-efficiëntie (FE in %) van deze metaaldepositie. FE is gedefinieerd als $Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}} \cdot 100\%$. Q staat voor de lading. 5pt

We beschouwen een CO₂ elektrolyse-experiment dat wordt uitgevoerd in 35 mL 0.5 M KHCO₃ elektrolyt, die verzadigd is met CO₂, gebruikmakend van een Cu-Ag-bimetaalschuimkatalysator (90 massa% Cu; 10 massa% Ag). De CO₂ elektrolyse werd uitgevoerd bij een constante (totale) stroomdichtheid van $j(\text{tot}) = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ gedurende 3600 s (Let op: de stroomdichtheid is genormaliseerd op een oppervlakte van 1 cm²; het minteken slaat op het reductie/kathode proces). Een analyse van het product na afloop van de elektrolyse leverde massaconcentraties op van 41.3 mg L⁻¹ ethanol en 7.4 mg L⁻¹ propanol-1. Beide alcoholen zijn vloeibare reactieproducten en verzamelen zich tijdens de elektrolyse in de elektrolyt. We nemen aan dat uitsluitend waterstofgas (H₂) als bijproduct wordt gevormd.

- 2.6** **Bereken** de stroomdichtheid die nodig is voor de vorming van (a) het ethanol ($M_{\text{ethanol}} = 46.08 \text{ g mol}^{-1}$) en van (b) het propanol-1 ($M_{\text{propanol-1}} = 60.10 \text{ g mol}^{-1}$). Neem hierbij aan dat de stroomdichtheden niet veranderen tijdens de elektrolyse. 8pt

- 2.7** **Bereken** het volume van het gevormde waterstof op het katalysatoroppervlak van 1 cm² bij 298.15 K en 1 bar. Ga hierbij uit van standaardomstandigheden, van ideaal gedrag van het gevormde waterstofgas en ga ervan uit dat al het waterstof als gas vrijkomt. 4pt
Als je geen antwoord hebt bij vraag 2.6, gebruik dan verder $FE_{\text{ethanol}} = 45.1\%$ en $FE_{\text{propanol-1}} = 4.8\%$.

Kunstmatige fotosynthese

6% van het totaal									
Opgave	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Total
Punten	3	4	3	2	6	6	1	4	29
Score									

Het onderzoek naar kunstmatige fotosynthese is gericht op het opslaan van zonne-energie in chemische bindingen. Fotonen worden geabsorbeerd door zogenoemde sensibilisatoren, waardoor een aangeslagen toestand ontstaat, waarbij de lading anders is verdeeld. Het aangeslagen elektron wordt overgedragen naar een katalysator (hydrogen evolving catalyst, HER), die twee keer gereduceerd wordt en vervolgens H_2 produceert. De fotosensibilisator of lichtabsorber is vaak $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy=2,2'-bipyridine), en de HER's zijn vaak kobaltcomplexen.

Energie voor de ontleding van water

3.1 **Bereken** de enthalpie van de reactie $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$. 3pt

Hydratatie-enthalpie van protonen: $\Delta H_{\text{aq}}(\text{H}^+) = -1190 \text{ kJ mol}^{-1}$

Ionisatie-energie van een waterstofaatom: $\text{IE}_1 = 13.6 \text{ eV}$

Dissociatie-enthalpie van H_2 : $\Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$

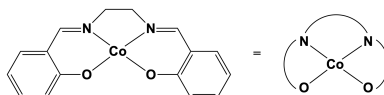
De elektrolyse van water waarbij O_2 en H_2 ontstaan, verloopt bij 1.23 V en 25 °C. Aangezien $T\Delta S$ voor dit proces > 0 is, is warmte uit de omgeving nodig. Als een verhoogde spanning de warmte produceert die nodig is om de temperatuurdaling te compenseren, wordt het proces **thermoneutraal** genoemd.

De vormingsenthalpie van $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ bij 25 °C, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$, is -285 kJ mol^{-1}

3.2 **Bereken** (a) de entropieverandering $\Delta S_{\text{R}}^\circ$ van de ontleding van 1 mol H_2O bij 25 °C en (b) de spanning waarbij de elektrolyse van water thermoneutraal is. 4pt

Katalysatoren

Complexen van het type kobalt-saleen (salcomine) zijn potentiële katalysatoren voor de vorming van H_2 uit protonen en elektronen. De structuur van salcomine wordt hierna gegeven:



Figuur 1. De structuur van salcomine.

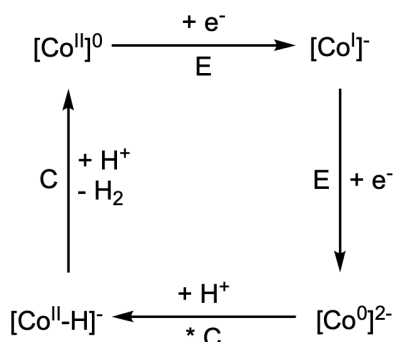
- 3.3
- **Bepaal** het oxidatiegetal van kobalt in salcomine.
 - **Bepaal** de geometrische structuur rond het kobaltcentrum van salcomine en kies uit deze drie mogelijkheden: tetraëdervormig, vlakvierkant of octaëdervormig. **Zet een vinkje in het betreffende vakje** op het **antwoordblad**.
- 3pt

Salcomine kan in oplossing O_2 binden; O_2 verbindt twee salcominegroepen door te coördineren met de twee Co centra. Het oxidatiegetal van beide Co centra is dan +III.

- 3.4 **Teken** de resulterende structuur.
- 2pt

De H_2 vorming vindt uitsluitend plaats aan het kobaltcentrum. De reactie wordt beschreven door een 4-staps katalytische cyclus die begint met Co^{2+} waarbij $2 H^+$ en 2 elektronen worden gebruikt. In één van de stappen wordt een hydride gevormd door een intramoleculaire elektronenoverdracht.

- 3.5 **Geef** twee mogelijke variaties van de katalytische cyclus met de ladingen van het complex en de oxidatiegetallen van het Co centrum. Het oxidatiegetal van het Co centrum mag niet groter zijn dan +III. **Markeer** de stap waarbij het hydride gevormd wordt met een sterretje en **label** de opname van H^+ met **C** (chemische reactie) en de opname van elektronen met **E** (elektrochemische reactie), zie de voorbeeldcyclus in **figuur 2** hieronder. Met $[Co^{II}]$ wordt het kobalt-salencomplex aangeduid.
- 6pt



Figuur 2. Een voorbeeldcyclus voor vraag 3.5.

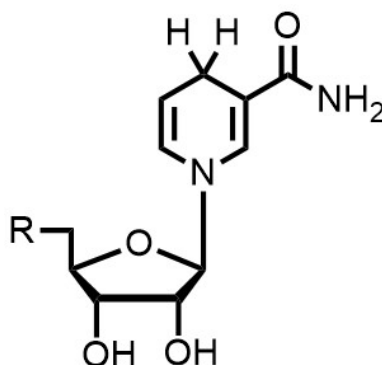
- 3.6**
- **Schrijf op** welk kobaltcomplex geschikt is voor **a)** de oxidatie van water bij neutrale pH en welk kobaltcomplex geschikt is voor **b)** de reductie van water bij neutrale pH. Gebruik hierbij waarden van redoxpotentialen die gegeven zijn in **tabel 1**. 6pt
 - **Noteer** de corresponderende totale reactievergelijking van beide processen (uitsluitend voor de complexen die daartoe in staat zijn) en **bereken** de celpotentialen bij neutrale pH.
 - De elektrodepotentiaal voor de reductie van H^+ bij $\text{pH}=7$ en 298 K is -0.41 V .

Co(III/II) redoxkoppel	E° versus standaard waterstofelektrode
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	+1.92 V
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-/4-}$	+0.55 V
$[\text{Co}(\text{EDTA})]^{1-/2-}$	+0.38 V
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	+0.06 V
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$	-0.18 V
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-/3-}$	-0.6 V

Tabel 1. Mogelijke redoxkoppels voor **vraag 3.6**. $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ is oxalaat en 'en' in $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$ is 1,2-ethyleendiamine (ethaan-1,2-diamine).

Een blik op het natuurlijke proces

De natuurlijke opslag van biologische H_2 equivalenten is NADPH, dat wordt geproduceerd uit NADP^+ door toevoeging van een hydride-ion. De structuur van NADPH wordt weergegeven in **figuur 3**.



Figuur 3. De structuur van NADPH.

3.7 **Teken** de structuur van NADP⁺.

1pt

Chlorofyl heeft een extinctiecoëfficiënt van ongeveer $\varepsilon = 8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bij 680 nm.

3.8 **Bereken**

4pt

a) het aantal fotonen per seconde dat nodig is,

b) de concentratie chlorofyl die nodig is

om in een cel van 1x1x1 cm een *turnoverfrequentie* van 1 nmol H per seconde te krijgen.

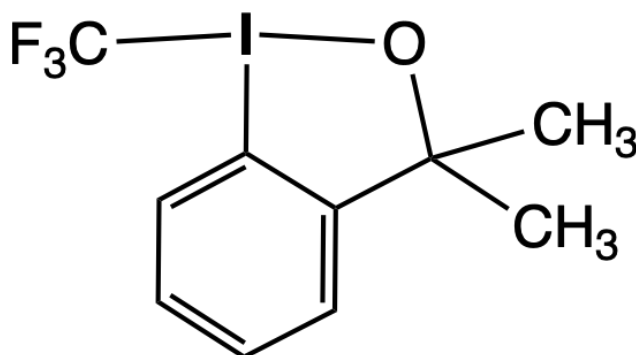
Ga hierbij uit van een efficiëntie van $\phi = 20\%$ bij 680 nm voor de overgang van een foton naar een H atoom en een fotonflux van $100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (1 E = 1 mol fotonen).

Gefluorineerde en Hypervalente Verbindingen

6% van totaal										
Vraag	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Totaal
Punten	4	4	4	2	6	4	1	4	5	34
Score										

Inleiding - Fluor vormt stabiele en isoleerbare verbindingen met vrijwel alle elementen, inclusief de edelgassen Kr en Xe. Fluorhoudende moleculen hebben vaak ongewone structuren. Zo is fluor vaak betrokken bij de vorming van verbindingen met elementen van de groepen 14-18, die als hypervalent worden gedefinieerd. De synthese van gefluorineerde organische verbindingen is tegenwoordig sterk gebaseerd op de beschikbaarheid van specifiek ontworpen reagentia, waarvan verbinding **4** hieronder een voorbeeld is.

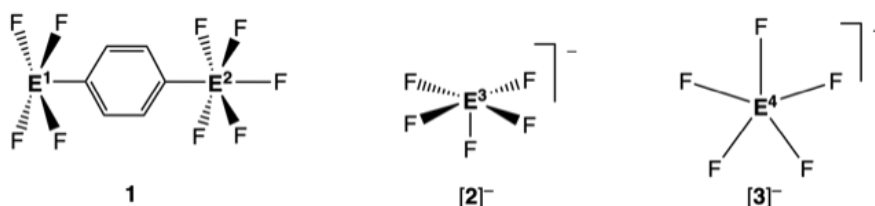
Hint: Elk element (atoomsoort) E in de reeks E¹-E⁸ mag meer dan eens voorkomen.



4

I Ruimtelijke bouw van moleculen

- 4.1 Geef de elementen E^1 , E^2 , E^3 en E^4 in de drie deeltjes **1**, $[2]^-$ en $[3]^-$. Schrijf het element in het juiste vakje op je antwoordblad. 4.0pt



1: neutraal, niet-zwitterionisch molecuul, E^1 , vierkant piramidaal; E^2 , octaëdrisch,
gem. $d(E^1-F)=1.91\text{\AA}$; gem. $d(E^2-F)=1.58\text{\AA}$

$[2]^-$: anion, vierkant piramidaal
gem. $d(E^3-F)=1.96\text{\AA}$

$[3]^-$: anion, vijfhoekig vlak
gem. $d(E^4-F)=1.98\text{\AA}$

15	16	17	18
$d(P-F)$, 1.50-1.68 \AA	$d(S-F)$, 1.52-1.60 \AA	$d(Cl-F)$, 1.63-1.85 \AA	
$d(As-F)$, 1.68-1.72 \AA	$d(Se-F)$, 1.75-1.80 \AA	$d(Br-F)$, 1.77-1.97 \AA	$d(Kr-F)$, 1.77-1.89 \AA
$d(Sb-F)$, 1.85-2.05 \AA	$d(Te-F)$, 1.80-2.00 \AA	$d(I-F)$, 1.90-2.00 \AA	$d(Xe-F)$, 1.77-2.00 \AA

Tabel 1. Typische E-F bindingsafstanden voor een selectie van elementen in groepen 15 - 18

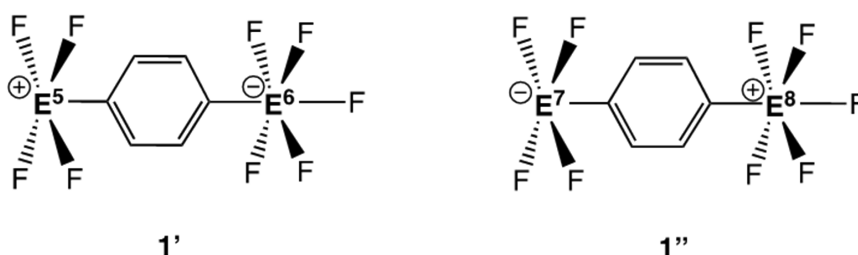
Hints:

- De gespecificeerde ruimtelijke bouw van de deeltjes verwijst naar de schikking van de atomen die binden aan E^1 - E^4
 - De elementanalyse van **1** geeft een koolstofgehalte van 17.75 massa%

Neem aan dat molecuul **1** een zwitterion is, met enkelvoudige formele ladingen op zowel **E¹** als **E²**. Hierdoor ontstaan hypothetische moleculen **1'** en **1''**, die hieronder weergegeven zijn.

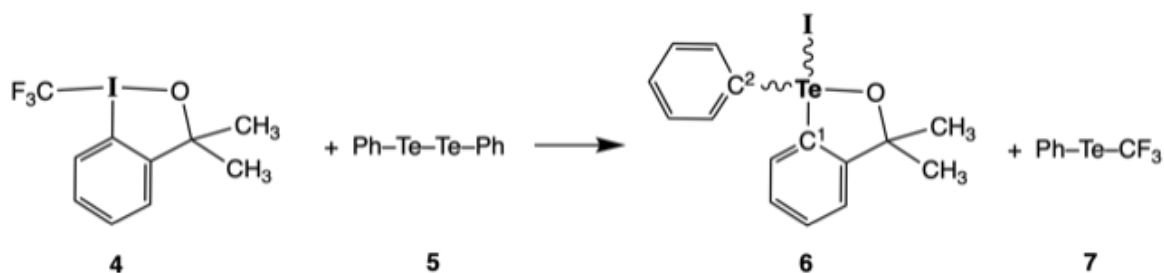
- 4.2** **Kies** welke elementen, respectievelijk **E⁵ / E⁶** en **E⁷ / E⁸**, de gegeven ruimtelijke bouw zouden weergeven. De E-F-bindingsafstanden liggen in de buurt van deze aanwezig in **1** (zie tabel 1). 4.0pt

Schrijf het antwoord in de daarvoor bestemde vakken op je antwoordblad.



II Reactiviteit en structuur

Beschouw de reactie hieronder:



- 4.3** **Specificeer** de ideale ruimtelijke bouw van verbinding **6** rond het Te atoom. Houd rekening met de vrije valentie elektronenparen rond het Te atoom. 4.0pt
- **Kruis** het juiste vakje aan op je antwoordblad.
 - **Geef** de verwachte ideale bindingshoeken van C¹-Te-I, C²-Te-I; I-Te-O, en C¹-Te-C².
 - **Schrijf** het antwoord op je antwoordblad in het betreffende vakje.

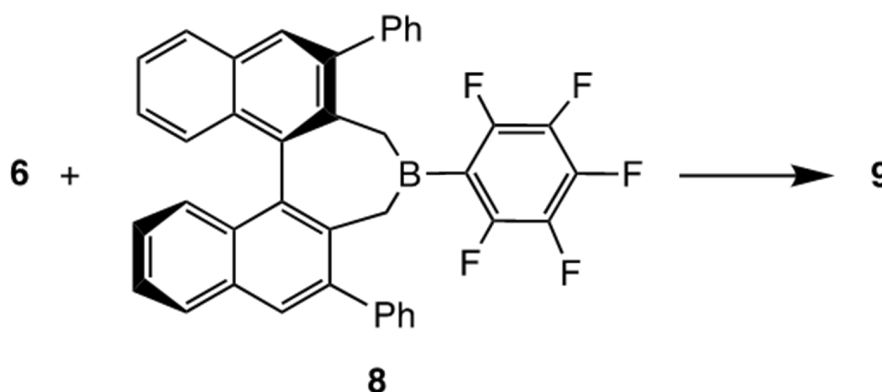
- 4.4** **Geef** het aantal ¹H NMR signalen dat je verwacht voor de twee methylgroepen in respectievelijk de verbindingen **4** en **6** op je antwoordblad. 2.0pt

- 4.5** Verbinding **6** reageert achtereenvolgens met AgF en $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCF}_3$ (TMSCF₃). **Geef** de structuurformule van het Te houdende tussenproduct **A** en eindproduct **B**, met inbegrip van de correcte ruimtelijke bouw. Geef eveneens de formule van de bijproducten **C** en **D**. 6.0pt

Teken het tussenproduct **A** en product **B** en **schrijf** de bijproducten **C** en **D** op je antwoordblad.

*Hint: de molaire massa van **D** is 92.08 g mol^{-1} .*

Neem aan dat verbinding **6** reageert met een sterisch volumineus, chiraal, enantiomeer-zuiver lewiszuur, zoals het bekende boorderivaat **8**, zoals hieronder getoond. Deze reactie moet leiden tot de vorming van een nieuw product **9** waarvan de samenstelling overeenkomt met de som van **6** en **8**. Neem verder aan dat **9** een zout is, waarbij het kation afkomstig is van **6** en het anion van **8**.

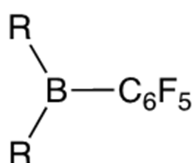


- 4.6** **Teken** de structuur van zowel het Te houdende kation als het boorhoudende anion. 4.0pt

Vink de juiste box **aan** die overeenkomt met de ideale ruimtelijke bouw van het kation rond het Te atoom. Houd rekening met de vrije valentie elektronenparen rond het Te atoom.

Teken alle antwoorden op je antwoordblad.

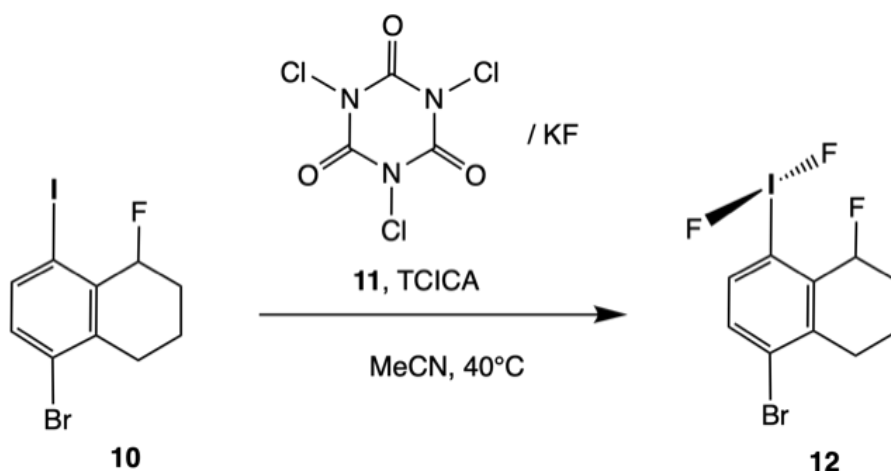
*Hint: Gebruik voor verbinding **8** (chiraal, enantiomeer-zuiver) de volgende algemene schematische voorstelling:*



- 4.7** **Geef** het aantal mogelijke stereochemisch verschillende zouten **9** op je antwoordblad. 1.0pt

III Synthese van een λ^3 -difluorjodaan en rotatie rond een enkelvoudige binding

Verbinding **12** wordt bereid uit beginstof **10** door oxidatie met trichloorisocyanuurzuur (TCICA, **11**) in aanwezigheid van een overmaat KF in droge acetonitril zoals hieronder weergegeven.

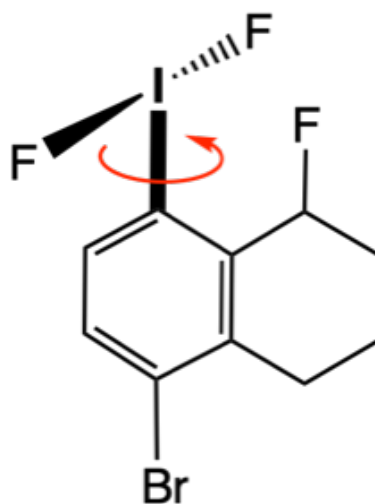


4.8 **Geef** de vergelijkingen van de halfreacties en de totale reactievergelijking voor dit proces. 4.0pt

Schrijf de reacties op je antwoordblad.

*Hint: Kort **10** af als R-I en **12** als R-IF₂ en TCICA als C₃Cl₃N₃O₃. De zeshoekige ring van TCICA blijft ongewijzigd bij reductie.*

De IF₂-groep in **12** kan rond de I-C-binding draaien (stel je een moleculaire propeller voor). De bijbehorende rotatiebarrière is experimenteel gemeten: $\Delta G^\ddagger = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$. Verder is de snelheidsconstante voor de rotatie $k = 2500 \text{ s}^{-1}$ bij 228 K.

**12**

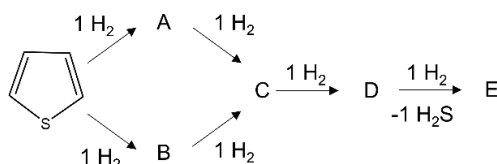
- 4.9** **Bepaal** hoe snel de IF₂-groep in principe kan roteren bij kamertemperatuur (298 K). Beschouw dit proces alsof het een chemische reactie is waarvoor je de snelheidsconstante moet berekenen. **5.0pt**
- Schrijf** je antwoord op het antwoordblad. De eenheid van de constante moet worden gegeven in s⁻¹.

Hydro-ontzwaveling

7% van totaal							
Vraag	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Totaal
Punten	2.5	3	3.5	5	8	12.5	34.5
Score							

De productie van zwavelvrije brandstoffen is een algemene trend om de uitstoot van zwavelhoudende verbindingen, die giftig zijn voor het milieu, te verlagen. Om zwavel te verwijderen, wordt in raffinaderijen met behulp van waterstof het hydro-ontzwavelingsproces uitgevoerd.

- 5.1** **Teken** de structuurformules van de producten **A** tot **E** van de hydro-ontzwaveling van thiofeen. **A** en **B** zijn cyclische regio-isomeren en **C** is cyclisch. 2.5pt



Figuur 1. Thiofeen hydro-ontzwavelingsproces

Zwavel heeft twee veelvoorkomende natuurlijke stabiele isotopen: ^{32}S en ^{34}S . Het molaire voorkomen van deze isotopen is: $\chi(^{32}\text{S}) = 94.8\%$ en $\chi(^{34}\text{S}) = 4.37\%$. Voor waterstof zijn de stabiele natuurlijke isotopen ^1H en ^2H (D). Het molaire voorkomen van deze isotopen is: $\chi(^1\text{H}) = 99.986\%$ en $\chi(^2\text{H}) = 0.014\%$.

- 5.2** **Geef**, enkel gebruikmakend van de hierboven gegeven isotopen, alle isotopologen van H_2S . 3pt

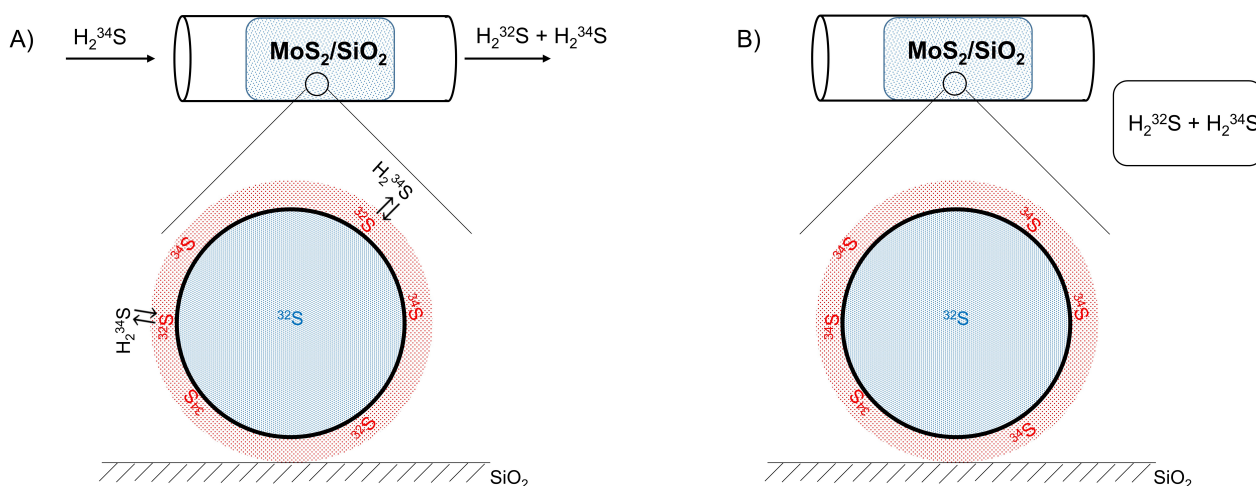
- 5.3** **Geef**, enkel gebruikmakend van de hierboven gegeven isotopen, alle isotopologen van H_2S die zowel D als ^{34}S bevatten. **Bereken** voor elk van deze deeltjes het natuurlijk molaire voorkomen in %. 3.5pt

De ontzwaveling is een katalytisch proces dat gewoonlijk wordt uitgevoerd met een katalysator die bestaat uit MoS_2 op SiO_2 ($\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$). Om het oppervlak van de katalysator te bestuderen, kunnen isotopenuitwisselingsmethoden worden gebruikt. De isotopenuitwisselingsreactie vindt plaats op het grensvlak tussen gas en vaste stof, waardoor uitsluitend de atomen aan het oppervlak worden uitgewisseld. Bij benadering nemen de bulkatomen niet deel aan de uitwisseling (**figuur 2**).

In het experiment werd de isotopenuitwisseling tussen de $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ katalysator (Mo-massaprocent $w_{\text{Mo}} = 4.280$ massa%, die aanvankelijk alleen ^{32}S bevat) en gasvormig isotopisch gelabeld H_2^{34}S bestu-

deerd in een flowreactor (**figuur 2**). De $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ katalysator ($m_{\text{kat}} = 1.2350 \text{ g}$) bevond zich in een stroom ($p = 1.00 \text{ bar}$, $v = 20.0 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 23.0 \text{ }^\circ\text{C}$) van een gasmengsel dat H_2^{34}S bevat, gebalanceerd met Ar (volumefractie $\phi_{\text{H}_2^{34}\text{S}} = 1.00 \text{ vol.}\%$ H_2^{34}S isotoopzuiverheid van ^{34}S (α) = 99,95 mol %).

De duur van het experiment was $t = 10,0 \text{ min}$ en het gas uit de uitlaat werd gedurende het hele experiment opgevangen. De gemeten fractie ^{34}S isotoop van de zwavelatomen (γ) in het verzamelde gas was $\gamma = 87.3 \text{ mol.}\%$. Ga ervan uit dat het gas zich gedraagt als een ideaal gas, en dat de elementaire (niet isotopische!) samenstelling van MoS_2 aan het oppervlak en in de bulk identiek zijn. Aan het einde van het experiment zijn alle zwavelatomen van het oppervlak uitgewisseld met de gasfase.



Figuur 2. Schematische weergave van het experiment tijdens de reactie (A) en in het eindstadium van de reactie (B). Zwavelatomen aan het oppervlak zijn rood gekleurd; zwavelatomen in de bulk zijn met blauw weergegeven. Molybdeenatomen worden niet getoond.

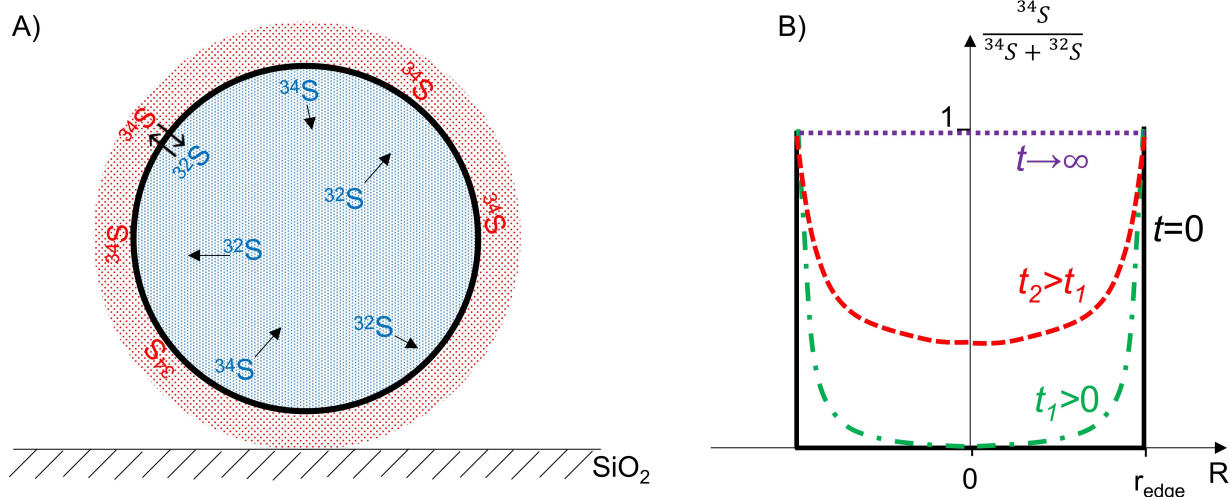
5.4 **Bereken** het aantal zwavelatomen $n(\text{S})_{\text{oppervlak}}$ dat is uitgewisseld. Geef je antwoord in mol. 5pt

Als je het totaal aantal uitgewisselde zwavelatomen niet hebt kunnen berekenen, gebruik dan voor volgende berekeningen de waarde $1.53 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Neem aan dat de MoS_2 -fase bestaat uit perfect bolvormige deeltjes en dat aan het einde van het experiment alle zwavelatomen aan het oppervlak zijn uitgewisseld. De atomen in de bulk hebben niet deelgenomen aan de uitwisselingsreactie. De dichtheid ρ van MoS_2 is $\rho = 5.06 \text{ g cm}^{-3}$, de gemiddelde oppervlakte die bezet is door S en Mo atomen aan het oppervlak is gelijk aan $A_{\text{S}} = 3.00 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ respectievelijk $A_{\text{Mo}} = 5.00 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. De oppervlakte van een bol (symbool: S) met straal R kan worden berekend met $S = 4\pi R^2$, en het volume met $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Neem aan dat de isotopensamenstelling geen invloed heeft op de dichtheid van MoS_2 .

5.5 **Bereken** de straal R van de MoS_2 deeltjes. Geef je antwoord in nm. 8pt

In werkelijkheid diffunderen de isotopgelabelde atomen van het oppervlak naar de bulk. De ongelabelde atomen gaan van de bulk naar het oppervlak. Hierbij ondergaan ze geleidelijk uitwisseling (**figuur 3A**). Daarom neemt op een bepaald moment de fractie van de gelabelde atomen in het deeltje af van het oppervlak van het deeltje naar het binnenste. Tegelijkertijd neemt de betrokkenheid van de atomen in de bulk tijdens de uitwisselingsreactie toe naarmate deze langer bezig is. Dit is geschetst in **figuur 3B**.



Figuur 3. A) Schematische weergave van de diffusie van zwavelisotopen van het oppervlak naar de bulk in MoS_2 deeltjes. Zwavelatomen aan het oppervlak zijn rood gekleurd; zwavelatomen in de bulk zijn met blauw weergegeven. Molybdeenatomen worden niet getoond. **B)** De fractie ^{34}S -atomen in de bulk als functie van de tijd en de afstand tot het midden van het deeltje. r_{edge} (r_{rand}) is de straal van het MoS_2 -deeltje.

Aan het einde van het experiment zijn de atomen aan het oppervlak volledig uitgewisseld. Daarnaast is een fractie van de bulk uitgewisseld als gevolg van diffusie. De fractie F van de uitgewisselde atomen in de bulk ($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$), en het totaal aan zwavelatomen in de bulk ($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{totaal}}$) kan als volgt worden berekend: $F = n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}} / n(S)_{\text{bulk}}^{\text{totaal}} = 1 - e^{-\frac{D \cdot t}{R^2}}$. Hierin is t de tijd van het uitwisselingsexperiment (hierboven beschreven), R de deeltjesgrootte (straal voor een bolvormig deeltje) en D de diffusiecoëfficiënt. De hierboven beschreven katalysator werd onafhankelijk bestudeerd met elektronenmicroscopie. Hieruit bleek dat de MoS_2 deeltjes gelijkmatig verdeelde bollen zijn met een straal van 35.0 nm.

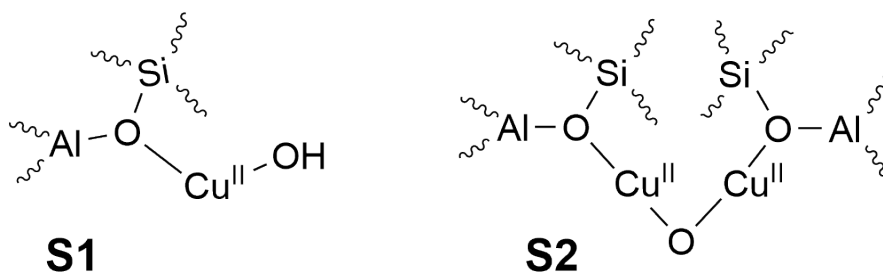
- 5.6 Bereken** de diffusiecoëfficiënt D voor de diffusie van de zwavelatomen in MoS_2 . 12.5pt
Geef je antwoord in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.
Maak voor je berekening gebruik van $R = 35.0 \text{ nm}$ voor de straal, alle bovenstaande gegevens en de benadering $e^x \approx 1 + x$ bij $x \ll 1$.

Directe Omzetting van Methaan naar Methanol

7% van het totaal											
Vraag	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Totaal
Punten	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
Score											

Omdat methaan op grote schaal als natuurlijk gas voorkomt, is het een aantrekkelijke grondstof voor de chemische industrie, zoals voor de productie van methanol. De controle over dit proces is echter een uitdaging, omdat methanol gemakkelijker wordt geoxideerd dan methaan.

Overoxidatie van methaan wordt vermeden in een chemisch kringloopproces. Hierbij worden zeolieten, met daarin koperionen, als katalysatoren gebruikt. De actieve posities hierin leveren de zuurstofatomen die nodig zijn voor de oxidatie van de methaanmoleculen. In een tweede stap wordt de katalysator geregenereerd met zuurstof in afwezigheid van methaan. In onderstaand schema zijn twee mogelijke katalytische koperposities weergegeven.



Tijdens de reactie wordt Cu^{II} gereduceerd tot Cu^{I} .

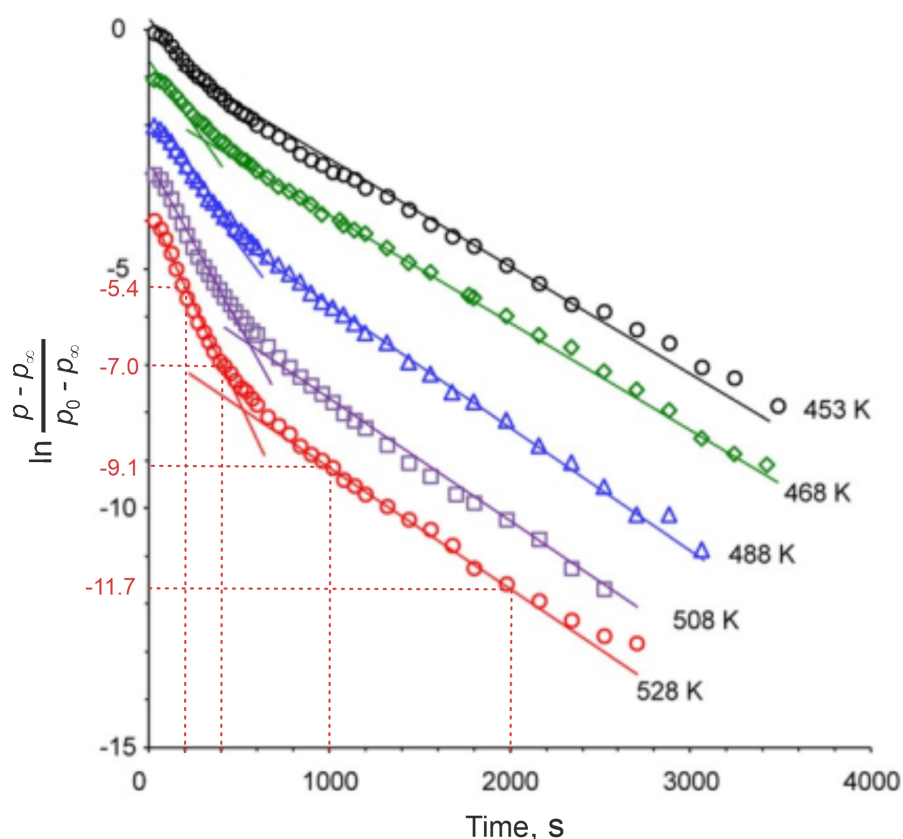
6.1 **Geef aan** hoeveel posities van **S1** en van **S2** nodig zijn om één methaanmolecuul om te zetten tot een methanolmolecuul. 2pt

In afwezigheid van zuurstof blijven de methanolmoleculen geadsorbeerd aan het zeoliet. Wanneer de reactie bij een constante temperatuur wordt uitgevoerd in een autoclaaf (een vat met een constant volume) daalt de druk daarin. Deze daling van de druk wordt uitsluitend veroorzaakt door de omzetting van methaan. Onder deze omstandigheden kan methaan als een ideaal gas worden opgevat.

In een autoclaaf met een volume van 1 L die was geladen met 200 mg zeoliet met 4.3 massa% koper, was de begindruk van het methaan $p_0 = 933 \text{ Pa}$. Na afloop van de reactie was de druk gedaald naar $p_\infty = 925 \text{ Pa}$. De temperatuur was 528 K.

6.2 **Bereken** hoeveel procent van het koper heeft gereageerd.

4pt



Figuur 1: Semi-logarithmische grafiek van de genormaliseerde methaandruk p tegen de tijd voor de reactie met koperbevattend zeoliet, waarin **S1** en **S2** posities voorkomen, in een autoclaaf bij verschillende temperaturen. De symbolen geven experimenteel verkregen punten weer. De ononderbroken lijnen verbinden de punten lineair voor het betreffende tijdsbereik. De stippellijnen zijn hulplijnen voor het oog.

6.3 Experimentele gegevens zijn in **figuur 1** uitgezet. **Geef** op basis van deze gegevens **aan** wat de (pseudo) orde is van de oxidatie van CH_4 . **Zet op het antwoordblad een vinkje** bij het juiste antwoord. 1pt

6.4 **Geef** de (pseudo) snelheidsvergelijking voor de oxidatie van CH_4 die consistent is met de experimenteel verkregen gegevens onder de gegeven omstandigheden. In deze snelheidsvergelijking kunnen de concentratie van CH_4 en de concentraties van de posities **S1** en **S2** voorkomen evenals de snelheidsconstanten. 2pt

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q6-3

Dutch (Netherlands)

6.5 Zet op het antwoordblad een vinkje in elk vakje met een juiste uitspraak. 4pt

Paramagnetische posities **S1** kunnen worden waargenomen met behulp van elektron paramagnetische resonantie (EPR) spectroscopie, terwijl diamagnetische posities **S2** geen EPR signaal geven. Met EPR spectroscopie wordt het aantal elektronspins gemeten. Dus het aantal **S1** posities is evenredig met de dubbelintegraal I_2 in het EPR spectrum, dit wil zeggen **[S1]** $\propto I_2$.

Er zijn spectra gemeten bij verschillende temperaturen T en bij elke temperatuur op verschillende tijdstippen t na het begin van de reactie.

6.6 **Leid** de vergelijking **af** die het lineaire verband in de tijd weergeeft tussen de dubbelintegraal $I_2(t)$ en de snelheidsconstante voor het verlies aan **S1** posities. 3pt

6.7 **Zet een vinkje** op **het antwoordblad** bij elke meting waarvoor een ijking met een bekende Cu(II) standaard nodig is. 3pt

Uit EPR metingen is gebleken dat de snelheidsconstante voor de reactie met **S1** posities bij 528 K gelijk is aan $2.604 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6.8 Reageert methaan sneller of langzamer met **S2** posities dan met **S1** posities? Gebruik voor je antwoord **figuur 1** en **baseer je antwoord op een berekening**. 3pt

Methanol kan met verschillende zeolietkatalysatoren verder worden omgezet tot onverzadigde verbindingen. In dit proces heeft men een tussenproduct met molaire massa 86.09 g mol^{-1} waargenomen. De elementanalyse hiervan gaf 55.8 massa% C en 7.0 massa% H. In het ^1H NMR spectrum kwamen signalen voor bij vier chemische verschuivingen (**a**: 12.2 ppm (1H, s), breed, verdwijnt wanneer D_2O wordt toegevoegd; **b**: 6.3 ppm (1H, d); **c**: 5.7 ppm (1H, d); **d**: 2.0 ppm (3H, s)).

6.9 **Teken** de structuurformule van dit tussenproduct en **geef aan** welke protonen horen bij de signalen **a** en **d**. 4pt

Het United States Department of Energy heeft twaalf chemische verbindingen aangewezen als zogenoemde platformchemicaliën. In de moleculen van deze verbindingen komen alleen C, H en O atomen voor. Deze verbindingen zijn het meest veelbelovend, gemakkelijk te bereiden uit hernieuwbare grondstoffen en kunnen gemakkelijk worden omgezet tot andere nuttige verbindingen.

Eén van die stoffen is verbinding **A**, die gebruikt kan worden om ofwel nieuwe derivaten te bereiden ofwel in medicinale toepassingen of in detergentia.

- ^1H NMR in DMSO: 7.81 ppm (**a**, s), 13.0 ppm (**b**, s, breed, verdwijnt wanneer D_2O wordt toegevoegd), beide signalen hebben dezelfde integraal.
- ^{13}C NMR: 165.1 ppm (**1**), 150.6 ppm (**2**) and 120.6 ppm (**3**).
- Molaire massa: $156.03 \text{ g mol}^{-1}$. Elementanalyse (EA): 46.15 massa% C, 2.56 mass% H.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q6-5

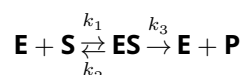
Dutch (Netherlands)

6.10 **Geef** een mogelijke structuurformule voor **A** en **geef hierin aan** welke H atomen horen bij de signalen **a** en **b** en welk C atoom hoort bij signaal **1**. 6pt

Enzymkinetiek

7% van totaal						
Vraag	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Totaal
Punten	3	4	2	8	17	34
Score						

Het Michaelis-Menten (MM) mechanisme werd in 1913 geïntroduceerd om de kinetiek van enzymkatalyse te beschrijven. In dit mechanisme katalyseert enzym **E** de omzetting van substraat **S** naar het product **P**:



De beginsnelheid voor een enzymatische reactie volgens het MM-mechanisme wordt meestal gegeven als:

$$v_0 = \frac{v_{\max}[\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0 + K_M} \quad (1)$$

wanneer de beginconcentratie van **E** veel lager is dan de beginconcentratie van **S** ($[\mathbf{E}]_0 \ll [\mathbf{S}]_0$). De Michaelis constante is gedefinieerd als $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$. De beginsnelheid kan ook uitgedrukt worden als het product van de relatieve stroom j en $[\mathbf{E}]_0$:

$$v_0 = j[\mathbf{E}]_0 \quad (2)$$

Let op: De vragen 7.1 en 7.2 kunnen één, meerdere of geen juiste antwoorden hebben.

7.1 **Kies** het juiste alternatief/de juiste alternatieven voor de uitdrukkingen (1) en (2) van de beginsnelheid (v_0) **op je antwoordblad**. $[\mathbf{ES}]_{\max}$ is de maximale concentratie van het **ES** complex. 3pt

7.2 **Kies** het juiste paar/juiste paren van assen (y vs. x) **op het antwoordblad** waarvan wordt verwacht dat ze een lineair verband opleveren. 4pt

Veel enzymen katalyseren multi- in plaats van enkel-substraat transformaties. Als de concentratie van één van de substraten echter veel hoger is dan die van het andere substraat of constant wordt gehouden,

is de MM-kinetiek ook geldig. Hier zullen we *twee onafhankelijke enzymatische systemen* bekijken die de MM-kinetiek volgen.

Enzymatisch systeem I

Enzym **E** zet substraten **A** en **B** om tot de producten **P_A** en **P_B**. Bij een snel pre-evenwicht tussen het vrije enzym en alle enzym-substraatcomplexen geldt de volgende v_0 vergelijking:

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)} \quad (3)$$

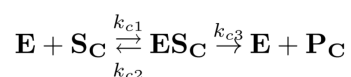
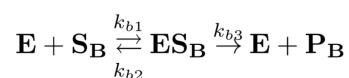
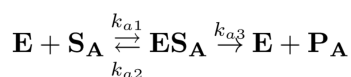
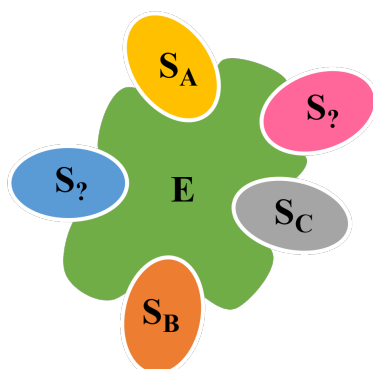
k is de snelheidsconstante van één van de reacties. Dezelfde evenwichtsconstante K kenmerkt de dissociatie van één van beide substraten uit het overeenkomstige actieve centrum van **E**.

7.3 **Toon aan** dat vergelijking (3) de vorm van vergelijking (1) aanneemt als de concentratie van substraat **B** constant wordt gehouden bij een waarde c_0 . **Geef** voor deze situatie de uitdrukking voor v_{\max} . 2pt

7.4 **Stel** een kinetisch schema op voor Enzymatisch Systeem I in overeenstemming met vergelijking (3). Teken alle tussenproducten en eindproducten. **Noteer** voor elke reactie een bijhorende snelheidsconstante k . 8pt

Enzymatisch systeem II

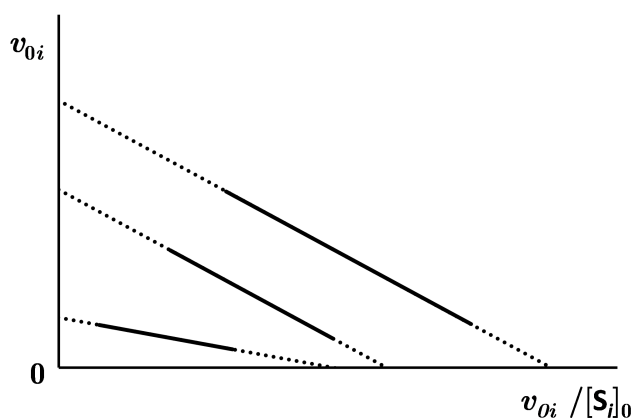
Enzym **E** heeft vijf actieve centra, die elk specifiek zijn voor één van de substraten **S_A**, **S_B**, of **S_C**. Deze worden selectief omgezet naar respectievelijk de producten **P_A**, **P_B**, of **P_C**. Er is ten minste één actief centrum voor elk substraat. Elke actief centrum is onafhankelijk van de anderen.



Voor **E** is bekend dat:

1. De affiniteit voor **S_C** hoger is dan deze voor **S_B**.

2. De grafiek van v_{0i} als functie van $v_{0i}/[S_i]_0$, bekend als Eadie-Hofstee plot, voor **S_A**, **S_B** en **S_C**, is hieronder gegeven. De snelheid wordt uitgedrukt per actief centrum (v_{0i}). De schaal en legenda van de grafiek zijn weggelaten.



3. Wanneer **E** wordt verzadigd met **S_A**, **S_B** en **S_C** is het katalytische *turnover number* (TON) voor **S_C** per centrum 10200 min^{-1} en worden per seconde in totaal 2023 **P_A**, **P_B** en **P_C** productmoleculen gesynthetiseerd. Tegelijkertijd worden niet meer dan $5.94 \cdot 10^6$ moleculen **P_A** en **P_B** gevormd per uur.

4. Bij equimolaire concentraties van **S_A**, **S_B** en **S_C**, die minstens 1000 keer lager zijn dan de overeenkomstige K_M waarden, worden de **P_A**, **P_B** en **P_C** concentraties evenredig aan de katalytische efficiëntie ($\varepsilon_i = \frac{k_{i3}}{K_{M,i}}$). De verhoudingen zijn respectievelijk 3 : 2 : 5.

5. Twee **ES_i** complexen hebben gelijke snelheidsconstanten voor de dissociatie tot **E** en **S_i**. De activeringsenergie voor de reactie van **ES_C** tot de oorspronkelijke verbindingen is 1266 J mol^{-1} hoger dan voor de reactie tot de eindproducten. Neem aan dat de pre-exponentiële factoren gelijk zijn voor beide reacties en dat $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. Voor **E + S_i** reactie: $k_{c1} = 1.57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en $k_{a1} = k_{b1}$.

7.5 **Vul** de tabel in **op het antwoordblad** en **geef** je berekeningen.

17pt

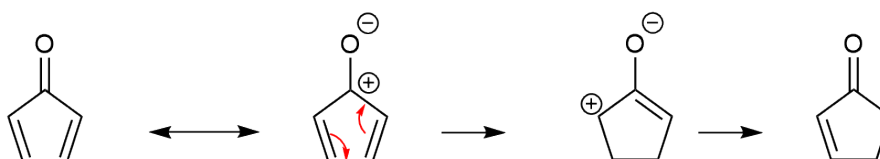
Hints:

- Gebruik de informatie van 1. en 2. om het verband te vinden tussen $K_{M,A}$, $K_{M,B}$ en $K_{M,C}$ ($<$, $>$, $=$).
- Informatie uit 3. en 5. helpt je om in de tabel de eerste kolom (*aantal actieve centra voor elk substraat*) en de laatste rij (*alle constanten voor substraat S_C*) in te vullen. *Zorg ervoor dat het totaal aantal actieve centra gelijk is aan 5.*

De Nazarovreactie

7% van totaal							
Vraag	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	Totaal
Punten	5	2	6	2	8	8	31
Score							

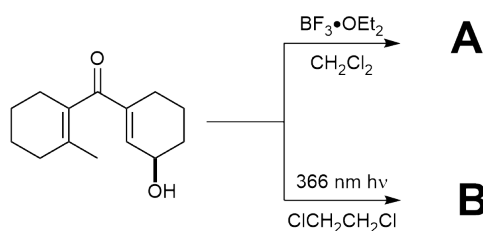
De Nazarovreactie is een veelgebruikte reactie waarbij divinylketonen omgezet worden tot cyclopentenonen. Het kan op twee manieren verlopen. Of fotochemisch, ofwel via zure katalyse. In het tweede geval is het een electrocyclicisatie, gevolgd door een protonoverdracht.



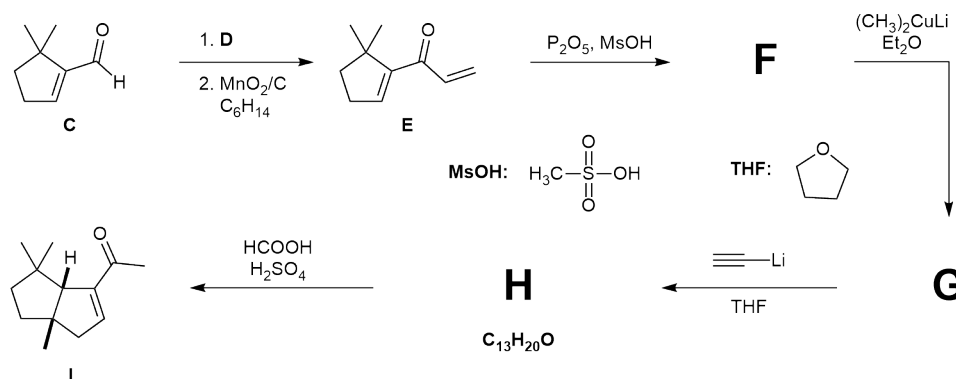
8.1 **Teken** de pi-moleculaire orbitalen waarmee de Nazarovreactie beschreven kan worden. **Teken** de elektronen in de juiste energieniveaus. **Geef** met een X het volgende **aan**: **i**) HOMO (hoogst bezette moleculaire orbitaal) en **ii**) LUMO (laagst onbezette moleculaire orbitaal). Voor deze vraag kun je het divinylketon beschouwen als een pentadienylkation met vijf p-orbitalen. 5pt

8.2 **Voorspel**, op basis van de pi moleculaire orbitalen die je in **opdracht 8.1** hebt getekend, onder welke omstandigheden de Nazarovreactie van het divinylketon 'disrotatory' of 'conrotatory' verloopt. **Zet** in de **tabel op het antwoordblad** een X in de vakjes waarbij de reactie is toegestaan. 2pt

- 8.3** De Nazarovreactie werd gebruikt als doorslaggevende stap in een synthese van farnesine. **Teken** voor zowel **A** als **B** een mogelijke structuurformule. Houd rekening met stereochemie. Beide producten laten een signaal zien tussen 6,70 en 6,73 ppm in het ¹H NMR spectrum. 6pt



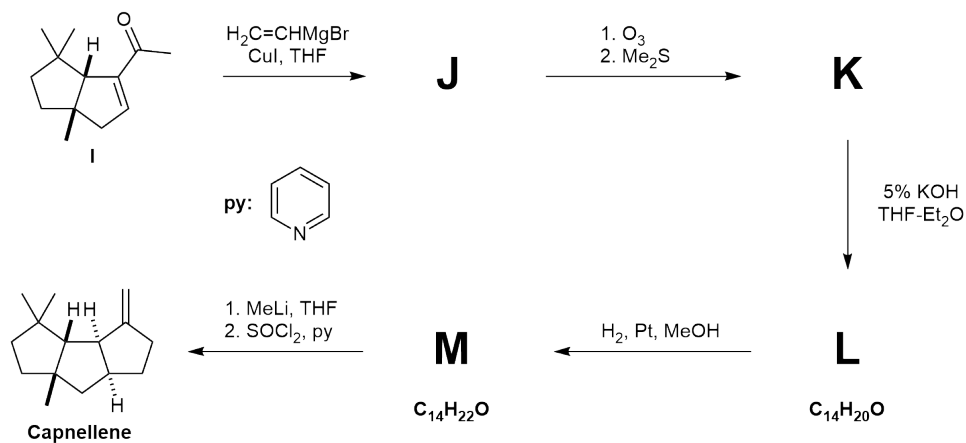
De synthese van capnellene begint met het onverzadigde aldehyde **C**. Behandeling met reagens **D**, gevolgd door reactie met MnO_2 op koolstof gaf divinyl keton **E** (zie het schema hieronder). Blootstelling aan een mengsel van P_2O_5 en MsOH leverde **F** op. **F** reageert door in een aantal stappen tot het onverzadigde keton **I**.



- 8.4** **Kies** het reagens of de reagentia uit de lijst **op het antwoordblad** die geschikt is/zijn als **D**. 2pt

- 8.5** **Teken** de structuurformules van **F**, **G** en **H**. Houd rekening met stereochemie. 8pt

Enon **I** werd vervolgens behandeld met $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ en CuI in THF waarbij tussenproduct **J** gevormd wordt. Ozonolyse hiervan levert tussenproduct **K** op, dat een signaal vertoont bij 9,61 ppm in het ¹H NMR spectrum. Behandeling met 5% KOH in een mengsel van THF en ether leverde tussenproduct **L** op. Hydrogenering met een Pt-katalysator onder (een atmosfeer van) H_2 leverde **M** op, dat uiteindelijk verder reageert tot Capnellene.

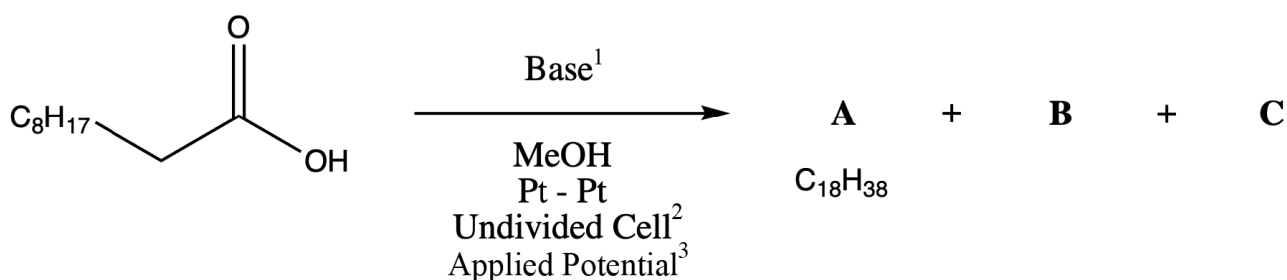


8.6 Teken de structuurformules van **J**, **K**, **L** en **M**. Houd rekening met stereochemie. 8pt

Elektrolyse in organische synthese

6% van het totaal								
Vraag	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	Totaal
Punten	3	3	2	5	5	2	9	29
Score								

De Kolbe-elektrolyse beschrijft de decarboxylatieve dimerisatie van twee carbonzuren en vindt alleen plaats als het zuur gedeprotoneerd is. De onvolledige reactievergelijking is hieronder weergegeven.



Vertaling:

1: base

2: elektrochemische cel zonder tussenwand

3: er is spanning op gezet

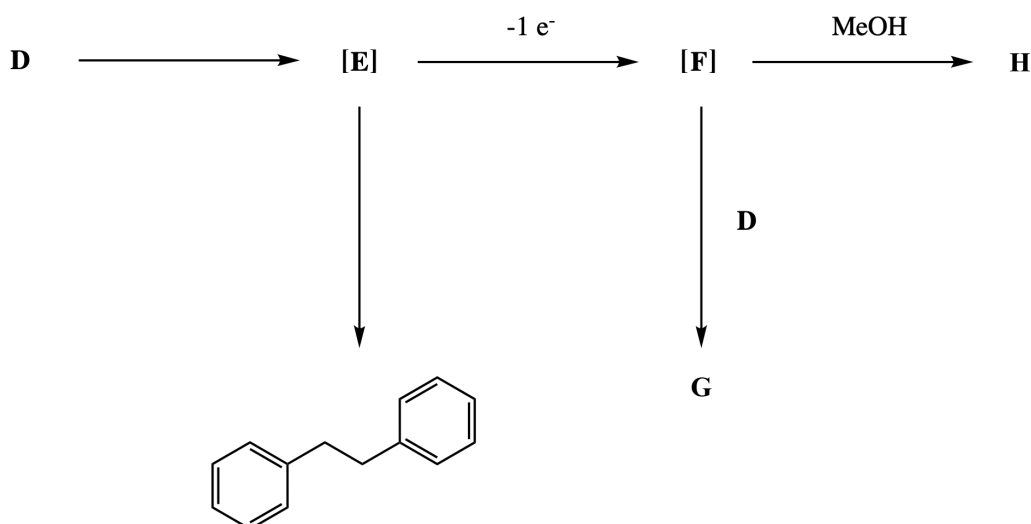
Tijdens de reactie ontstaan twee gassen (**B** en **C**). **B** reageert met $\text{Ca}(\text{OH})_2$. **C** is zeer brandbaar.

9.1	Teken de structuurformules van A , B en C .	3pt
9.2	De synthese is eigenlijk een redoxreactie, waarbij het gedeprotoneerde carbonzuur wordt geoxideerd en het oplosmiddel gereduceerd. Stel de vergelijkingen op voor de halfreactie van de oxidator en van de reductor. Geef ook de vergelijking van de totale redoxreactie.	3pt

9.3 Teken de tussenproducten in het mechanisme voor de oxidatieve decarboxylering. 2pt

De Kolbe-elektrolyse is over het algemeen alleen efficiënt voor verzadigde carbonzuren met langere ketens, maar niet voor bepaalde carbonzuren zoals **D**. In dat geval vindt de overoxidatie plaats van het intermediair, radicaal **E**, tot een positief geladen deeltje **F**.

Tussenproduct **F** kan reageren met nucleofielen om verschillende bijproducten te vormen. Het reageert bijvoorbeeld met **D** waarbij ester **G** gevormd wordt en met MeOH waarbij **H** ontstaat.



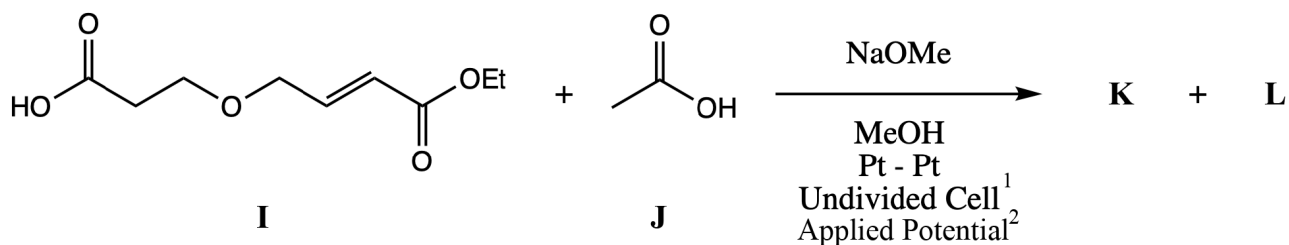
9.4 Teken de structuurformules van **D-H**. 5pt

De elektrolyse van carbonzuur **I** in aanwezigheid van een overmaat van een ander zuur **J** levert twee hoofdproducten (**K** en **L**) op (zoals af te leiden uit ¹H NMR analyse) die niet van elkaar te scheiden zijn met behulp van silicagel chromatografie. Hun spectroscopische gegevens zijn vrijwel identiek. In het ¹H NMR spectrum zijn de twee stoffen alleen te onderscheiden door twee signalen met kleine verschillen in chemische verschuiving. Het spectrum ziet er als volgt uit (1:1 mengsel van producten):

¹H NMR (voor zowel **K** als **L**): 4.18 – 4.08 (m, 4 H), 3.95 – 3.60 (m, 6 H), 3.43 (dt, 2 H, $J = 7.8, 2.2$ Hz), 2.55 – 2.25 (m, 4 H), 2.20 – 1.95 (m, 2 H), 1.65 – 1.50 (m, 2 H).

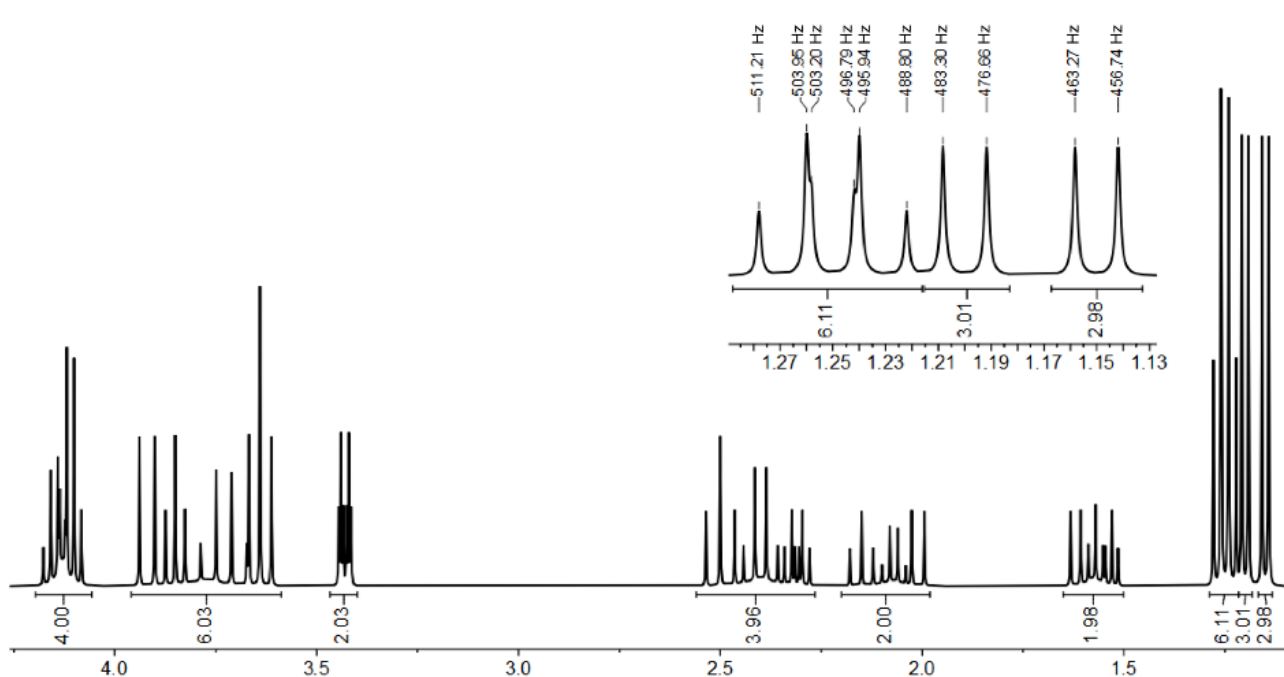
Specifieke signalen voor **K**: 1.26 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.20 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz).

Specifieke signalen voor **L**: 1.24 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.15 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz).



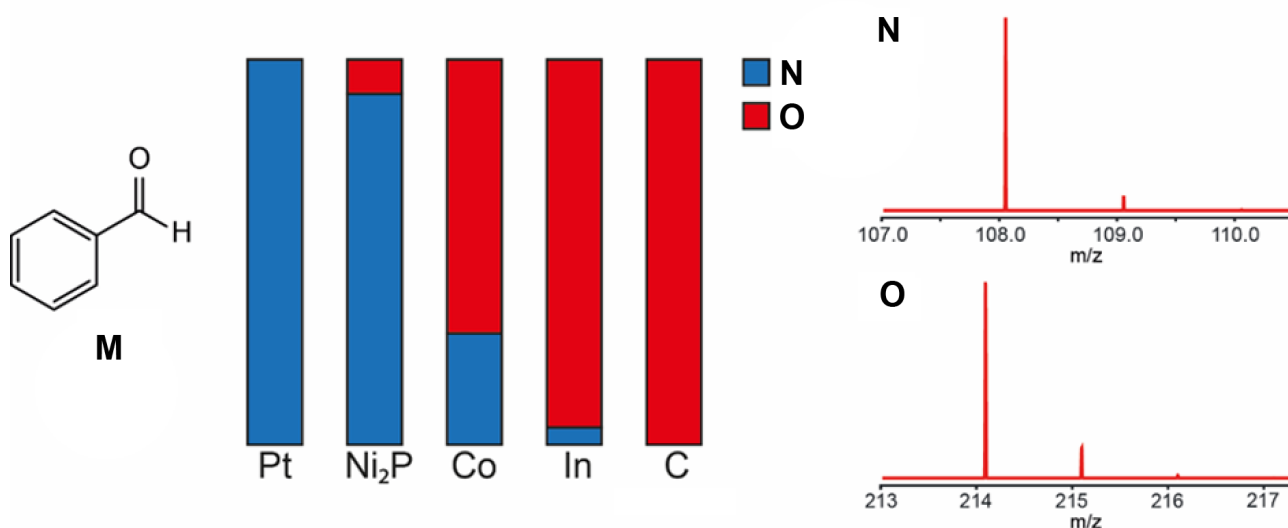
Vertaling:

1: elektrochemische cel zonder tussenwand; 2: er is spanning op gezet



9.5 **Teken** de structuurformules van **K** en **L**. **Vink** de juiste relatie tussen de twee producten **aan**. 5pt

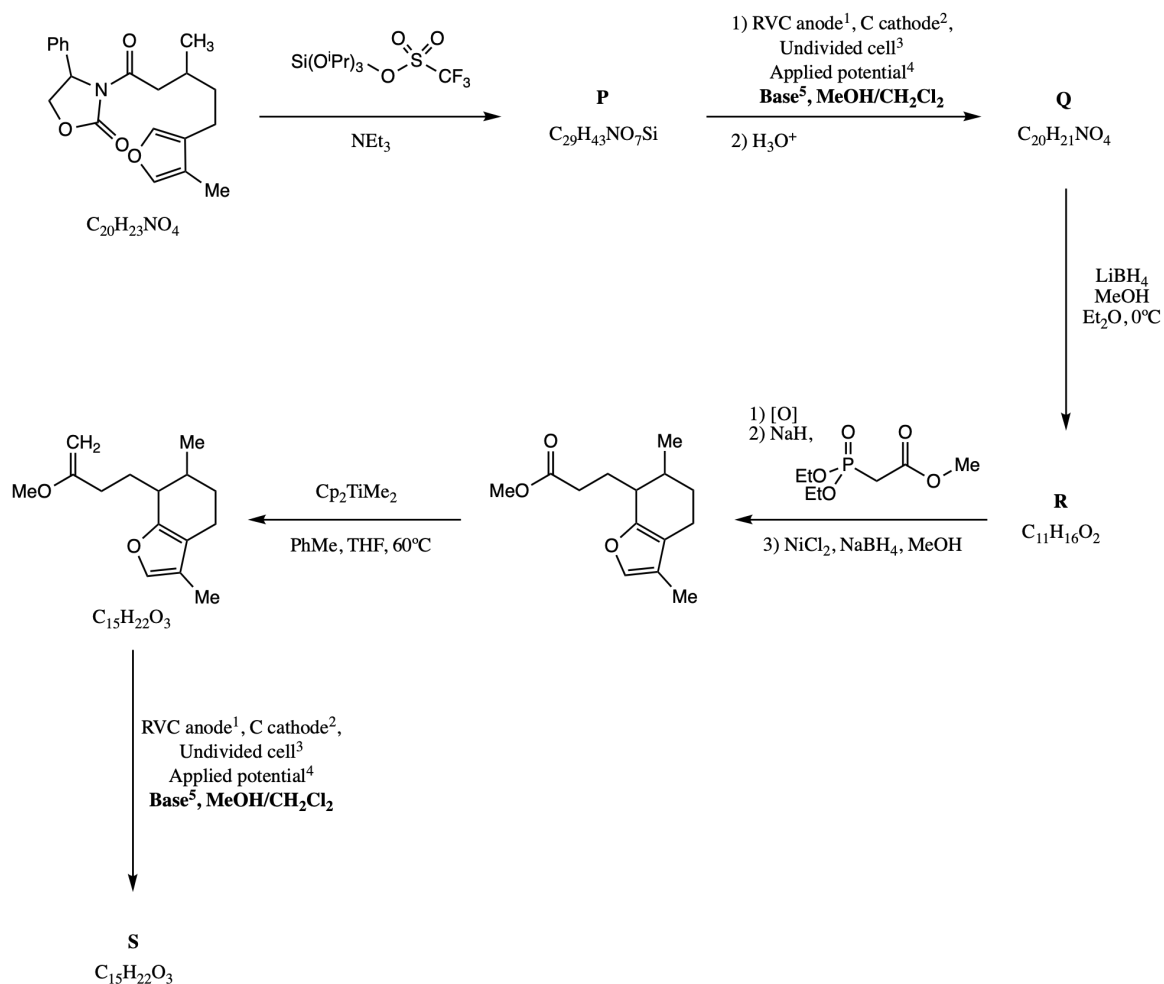
De keuze van het elektrodemateriaal kan de selectiviteit van een organische elektrosynthetische reactie beïnvloeden. De reductieve elektrolyse van benzaldehyde (**M**) (16 mM opgelost in 1 M waterig KOH, Pt anode, -1.3 V vs. Ag/AgCl) levert verschillende producten op. Dit is afhankelijk van het gebruikte kathodemateriaal. Sterke binding aan het oppervlak bevoordeelt intermoleculaire reacties. Onderstaand figuur toont de verdeling tussen de producten voor verschillende kathodematerialen. De massaspectra van de producten zijn ook weergegeven.



9.6 **Teken** de structuurformules van **N** en **O**.

2pt

Onverzadigde verbindingen, zoals enoethers, kunnen oxidatief gekoppeld worden. Dit gebeurt meestal door anodische oxidatie van het alkeenfragment, waarbij een radicaal kation ontstaat. Dit kation kan reageren met een nucleofiel.



Vertaling:

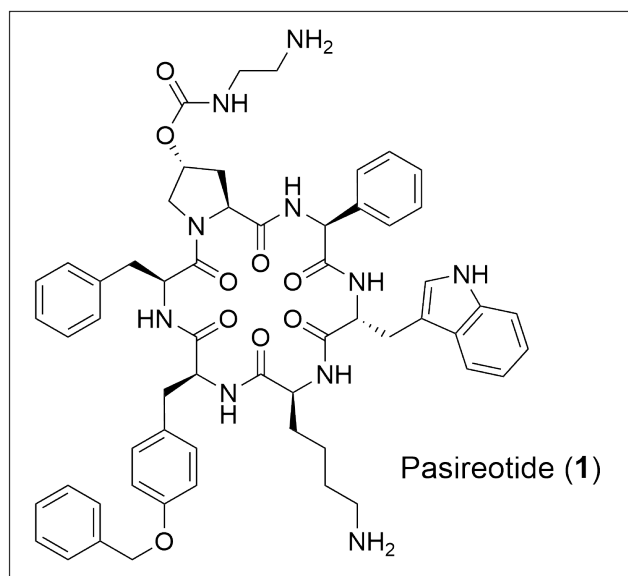
1: RVC = glasachtige koolstof anode; 2: C kathode; 3: elektrochemische cel zonder tussenwand; 4: er is spanning op gezet; 5: base; Cp = cyclopentadienyl

9.7 Teken de structuurformules van de verbindingen **P**, **Q**, **R** en **S**. Je hoeft hierbij geen rekening te houden met stereochemie. *Hint*: Een molecuul **S** bevat drie ringen. 9pt

Zwitserland - Het Land van de Farmacie

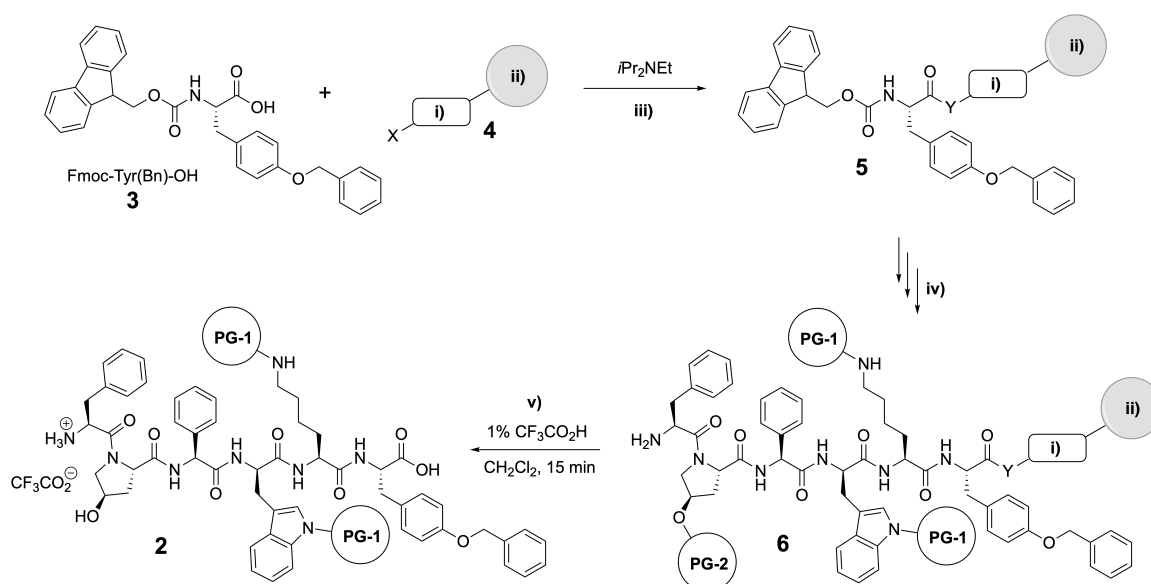
6% van het totaal								
Vraag	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	Totaal
Punten	2	11	6	6	6	6	2	39
Score								

Pasireotide (**1**) is een geneesmiddel gemaakt van peptiden dat is ontwikkeld door het Zwitserse farmaceutische bedrijf Novartis. Het wordt gebruikt voor de behandeling van de ziekte van Cushing.



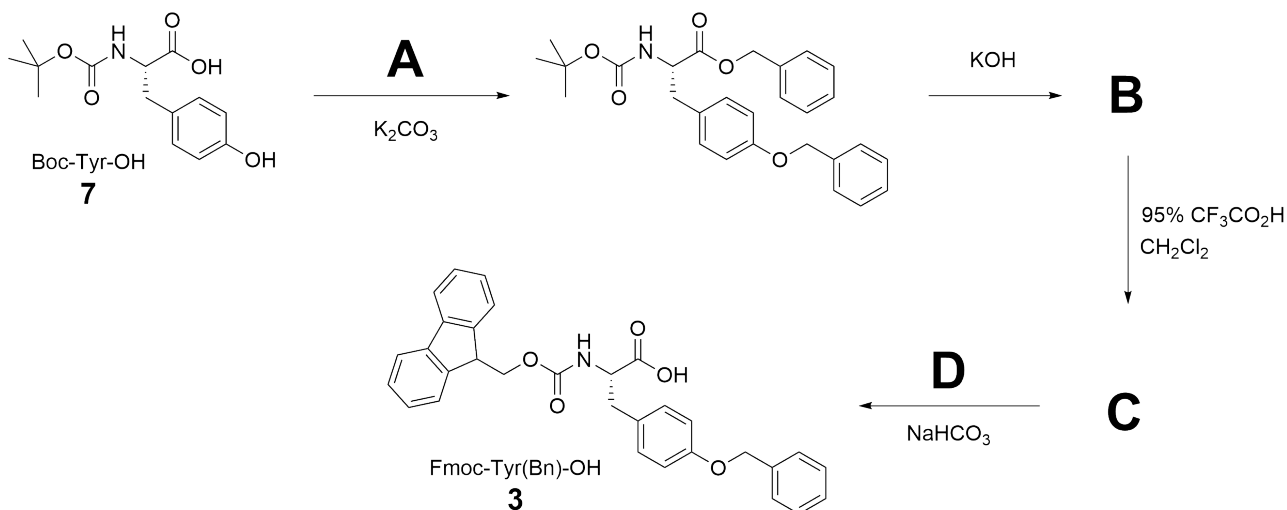
- 10.1** **Geef** het aantal stereocentra (n) in Pasireotide (**1**). **Bereken** het totaal aantal mogelijke stereoisomeren (t) van Pasireotide (**1**). 2pt

Pasireotide (**1**) is een cyclisch peptide. Een gevanceerd tussenproduct in de synthese (lineair peptide **2**) kan worden gemaakt door vaste-fase peptidesynthese (SPPS) met behulp van de Fmoc/^tBu-strategie zoals weergegeven in **schema 1**.



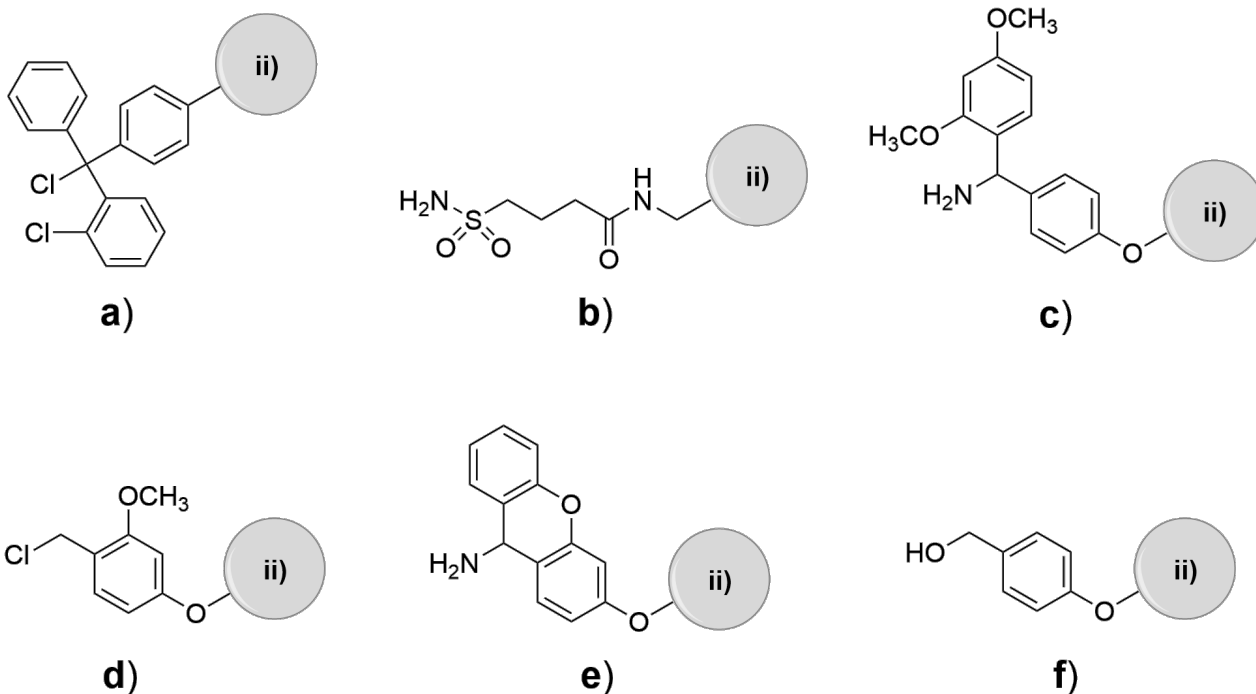
Schema 1: SPPS van peptide **2**. i) Linker (koppelstuk) ii) Hars iii) Aanbrengen op de hars iv) SPPS: herhaling van Fmoc ontscherming en Aminozuurkoppeling + laatste Fmoc ontscherming v) Peptidesplitsing van hars en ontscherming van **PG-2**.

De synthese start met de bereiding van Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) uit Boc-Tyr-OH (**7**).



10.2 **Teken** de structuurformules van de reagentia **A** en **D**, en de tussenproducten **B** en **C**, in de synthese van Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) zoals hierboven weergegeven. 11pt

De SPPS van tussenproduct **2** start met het hechten van Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) aan een geschikte harsgebonden linker.



Schema 2. Voorgestelde structuren voor linker **2**. ii) Hars a) 2-Chlorotrityl-chloride linker b) Vangnet linker c) Rink amide linker d) SASRIN-chloride linker e) Sieber amide linker f) Wang linker.

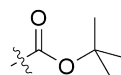
10.3 **Vink** op het antwoordblad alle stoffen **aan** die geschikt zijn als linker **4** voor de SPPS van peptide **2** volgens **schema 1**. Foute antwoorden leiden tot punten aftrek. De totaalscore kan niet negatief zijn. 6pt



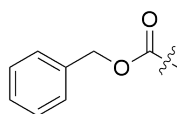
g



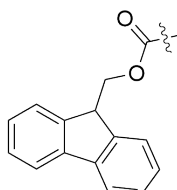
h



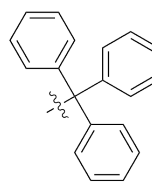
i



j



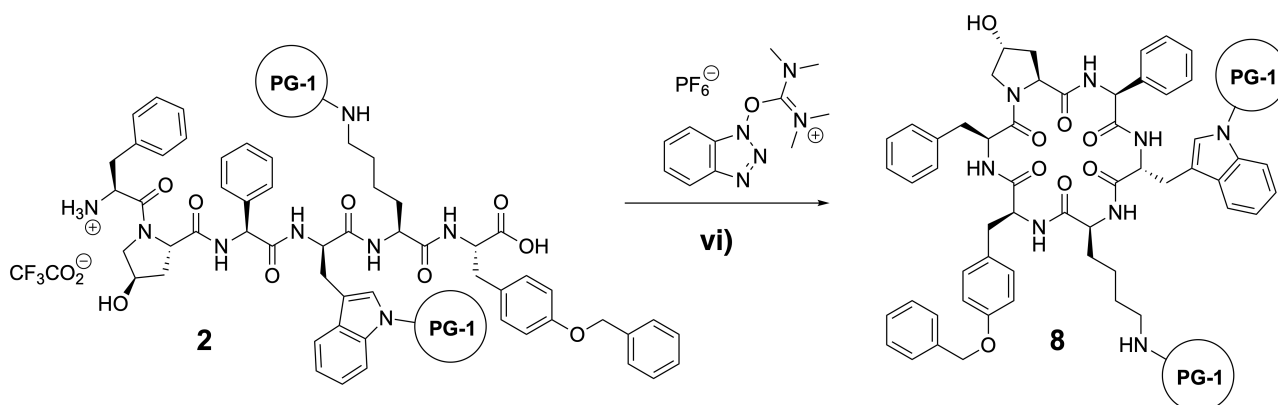
k



l

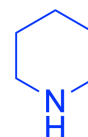
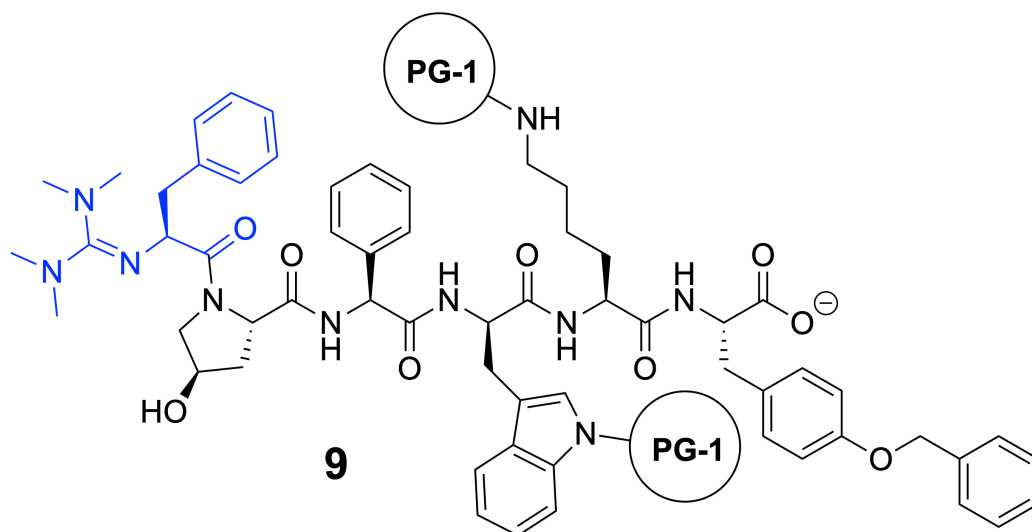
- 10.4** **Kies** uit **g** tot **l** de meest geschikte beschermgroepen **PG-1** en **PG-2** voor SPPS van **2** volgens Schema 1. **Vink** deze **aan** op het antwoordblad. De linker moet zonder probleem kunnen worden verwijderd in aanwezigheid van alle andere functionele groepen in Pasireotide. Voor elke beschermgroep is slechts één antwoord juist. 6pt

Vervolgens ondergaat lineair peptide **2** een intramoleculaire koppelingsreactie om cyclisch peptide **8** te vormen volgens onderstaand schema:

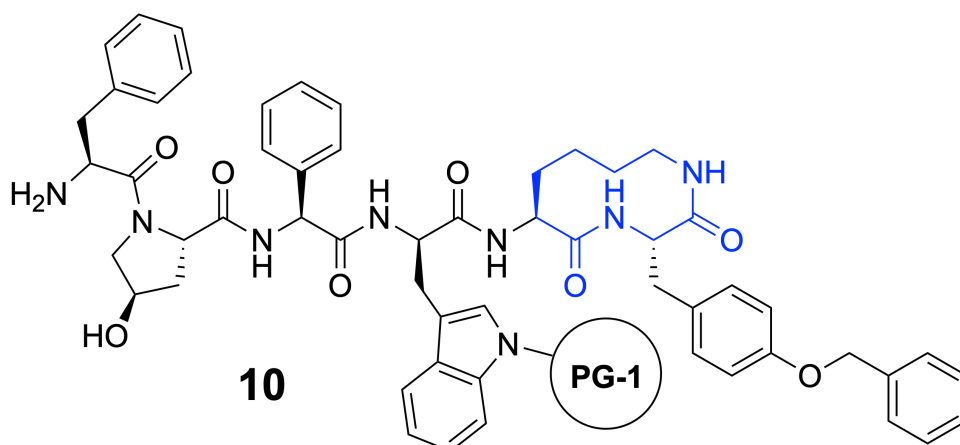


Schema 3. vi) Base

- 10.5** **Vink** op het antwoordblad alle juiste uitspraken over de cyclisatie van peptide **2** naar **8** volgens schema 3 **aan**. De relevante structuren zijn weergegeven in **Schema 4**. Foute antwoorden leiden tot punten aftrek. De totaalscore kan niet negatief zijn. 6pt

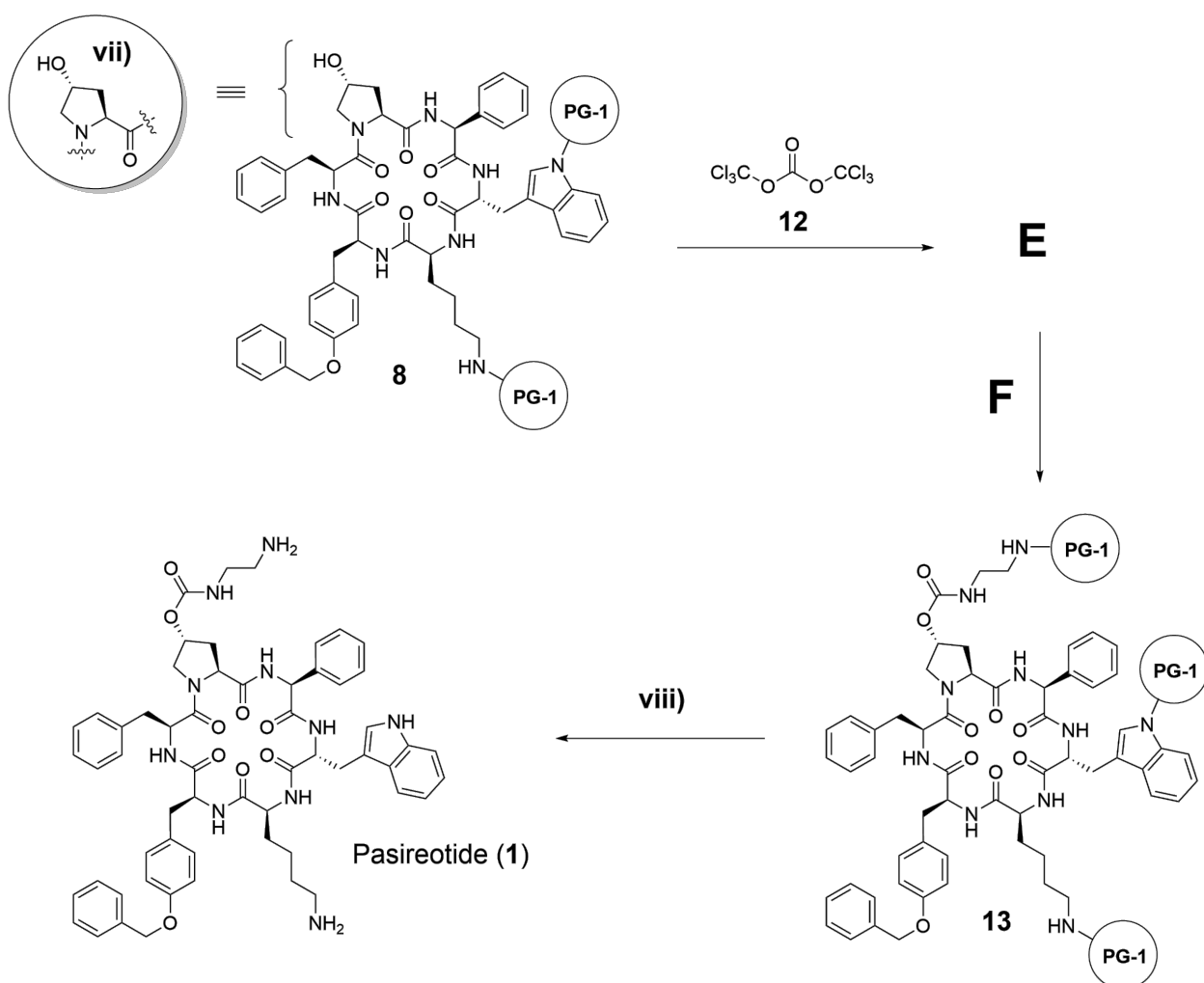


11



Schema 4. Structuren nodig om vraag 10.5 te beantwoorden.

De laatste stappen van de synthese omvatten functionalisering van de OH-groep van het 4-hydroxyproline residu in **8**, gevolgd door ontscherming van alle beschermgroepen. Dit levert Pasireotide (**1**) op.



Schema 5. De structuur bij vii) kan gebruikt worden om **8** af te korten. viii) Het ontschermen van beschermgroepen.

10.6 **Teken** de structuurformules van tussenproduct **E** (inclusief stereochemie) en reagens **F**. Kort de structuur van **8** zoals weergegeven bij (vii) en de beschermgroep als **PG-1** in de structuren van **E** en **F** zoals aangegeven in **schema 5**. 6pt

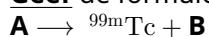
10.7 **Geef** de verhouding tussen het aantal equivalenten **8** en **12** dat nodig is om **8** volledig om te zetten tot **13**. 2pt

Moleculaire Beeldvorming Antwoordbladen

5% van het totaal											
Vraag	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Totaal
Punten	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
Score											

1.1 (1.0 pt)

Geef de formule van de moederkern (**A**) van ^{99m}Tc en die van het uitgestraalde deeltje (**B**).



A=

B=

1.2 (2.0 pt)

Geef de oxidatiegetallen van het radioactieve metaal in de deeltjes waarin ^{99m}Tc voorkomt, die in het vragenboekje zijn weergegeven.

a)

b)

c)

d)

1.3 (2.0 pt)

Bereken de twee ontbrekende redoxpotentialen **i**) en **ii**).

i)

ii)

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A1-2

Dutch (Netherlands)

1.4 (1.0 pt)

Vergelijk $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ en $[\text{ReO}_4]^-$. **Kies** welke de sterkste oxidator is; **zet** een vinkje bij het juiste antwoord.

- $[\text{MnO}_4]^-$
 $[\text{TcO}_4]^-$
 $[\text{ReO}_4]^-$

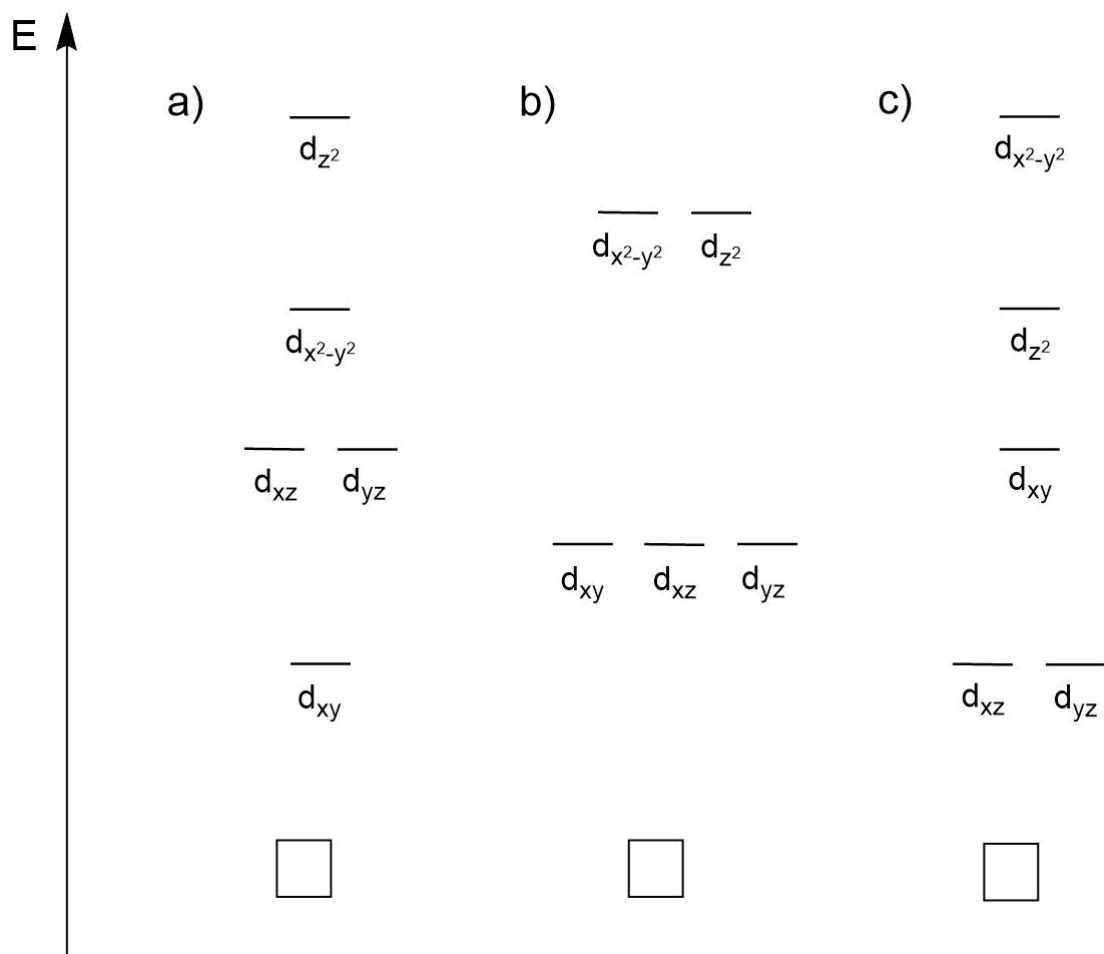
1.5 (1.0 pt)

Kan, gezien de gegevens in **figuur 2** in het vragenboekje, TcO_2 in zuur milieu worden omgezet tot Tc en TcO_4^{2-} ?

- ja
 nee

1.6 (2.0 pt)

Geef met een vinkje **aan** welk energiediagram het waargenomen diamagnetisme verklaart. **Teken** in het gekozen diagram de elektronenconfiguratie die daarmee overeenkomt.



Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A1-3

Dutch (Netherlands)

1.7 (4.0 pt)

Geef de vergelijking van de halfreactie van de oxidator en van de reductor én van de totale reactie van deze redoxreactie. Gebruik ion- en/of molecuulformules.

Halfreactie van de oxidator:

Halfreactie van de reductor:

Totale vergelijking van de redoxreactie:

1.8 (4.0 pt)

Bereken hoeveel mol ^{99m}Tc in zo'n monster aanwezig is.

_____ mol

1.9 (2.0 pt)

Bereken hoeveel uur de patiënt moet wachten tot de activiteit is gedaald tot onder 1% van de beginactiviteit. Neem aan dat geen activiteit verloren gaat door uitscheiding.

$$t = \text{_____} \text{ h}$$
1.10 (3.0 pt)

Teken de structuurformule van **A** en van **B**. **Geef** ook het oxidatiegetal van het technetium in deze deeltjes.

Oxidatiegetal van Tc in A:

Oxidatiegetal van Tc in B:

Elektrochemische CO₂ reductie

5% van het totaal								
Vraag	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Totaal
Punten	2	8	3	3	5	8	4	33
Score								

2.1 (2 pt)

Geef de vergelijkingen van de halfreacties voor de volgende elektrochemische omzettingen in zuur milieu:

(i) CO₂ tot ethanol; (ii) CO₂ tot propanol-1.

(i)

(ii)

2.2 (8 pt)

Combineer de halfreactie van de omzetting van CO_2 tot ethanol met de halfreactie van $\text{H}_2/2\text{H}^+$ die plaatsvindt aan de anode (positieve elektrode).

Bereken vervolgens de energie van de vorming van ethanol uit CO_2 en H_2 en **bereken** de standaard-elektrodepotentiaal van de halfreactie voor de omzetting van CO_2 tot ethanol.

$E_{(\text{CO}_2 \text{ to ethanol})}$ _____ V

2.3 (3 pt)

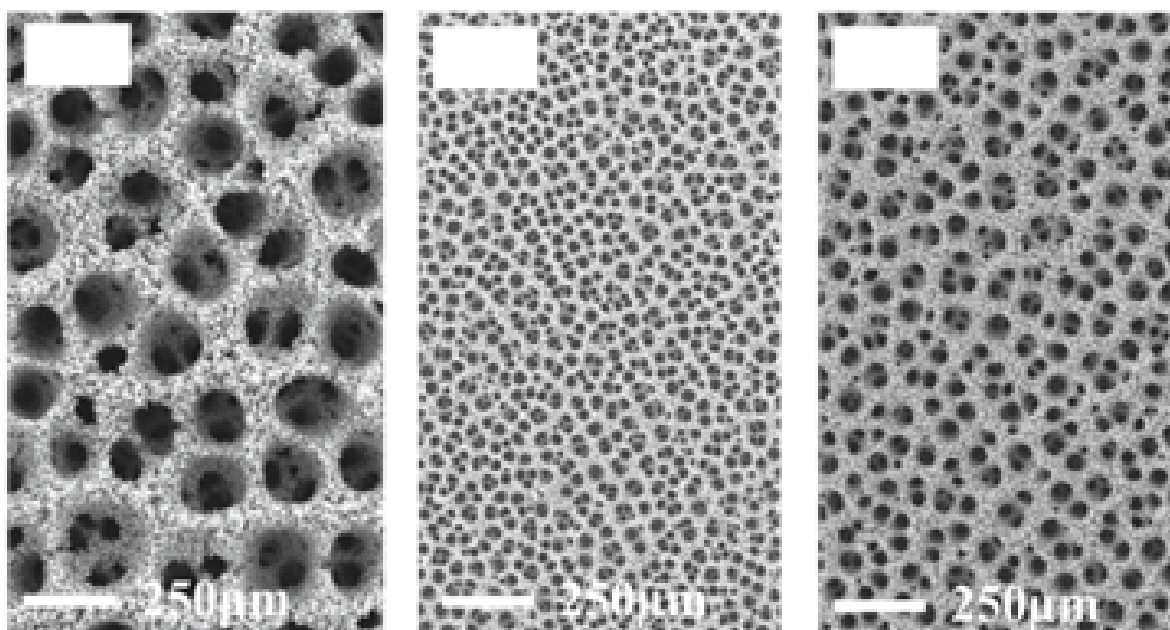
Geef de vergelijkingen van alle halfreacties die optreden aan de anode en aan de kathode.

Halfreactie(s) aan de anode:

Halfreactie(s) aan de kathode:

2.4 (3 pt)

Geef de juiste depositietijd **aan** bij de soorten Cu schuim die zijn weergegeven in **figuur 2 hieronder**, **in de witte vakjes linksboven**. Houd hierbij rekening met het beschreven mechanisme.

**2.5** (5 pt)

Bereken de Faraday-efficiëntie (FE in %) van deze metaaldepositie. FE is gedefinieerd als $Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}} \cdot 100\%$. Q staat voor de lading.

$$FE = \underline{\hspace{2cm}} \%$$

2.6 (8 pt)

Bereken de stroomdichtheid die nodig is voor de vorming van (a) het ethanol en de stroomdichtheid die nodig is voor de vorming van (b) het propanol-1. Neem hierbij aan dat de stroomdichtheden niet veranderen tijdens de elektrolyse. ($M_{\text{ethanol}} = 46.08 \text{ g mol}^{-1}$ en $M_{\text{propanol-1}} = 60.10 \text{ g mol}^{-1}$).

(a) $j(\text{ethanol}) =$ _____ A cm^{-2}

(b) $j(\text{propanol-1}) =$ _____ A cm^{-2}

2.7 (4 pt)

Bereken het volume van het gevormde waterstof op het katalysatoroppervlak van 1 cm^2 bij 298.15 K en 1 bar . Ga hierbij uit van standaardomstandigheden, van ideaal gedrag van het gevormde waterstofgas en ga ervan uit dat al het waterstof als gas vrijkomt.

Als je geen antwoord hebt bij vraag 2.6, gebruik dan verder $FE_{\text{ethanol}} = 45.1\%$ en $FE_{\text{propanol-1}} = 4.8\%$.

$V_{\text{H}_2} = \text{_____} \text{ cm}^3$

Kunstmatige fotosynthese

6% van het totaal									
Vraag	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Totaal
Punten	3	4	3	2	6	6	1	4	29
Score									

3.1 (3 pt)

Bereken de enthalpie van de reactie $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.

3.2 (4 pt)

Bereken (a) de entropieverandering $\Delta S_{\text{R}}^{\circ}$ van de ontleding van 1 mol H_2O bij 25 °C en (b) de spanning waarbij de elektrolyse van water thermoneutraal is.

(a) $\Delta S_{\text{R}}^{\circ} =$ _____ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

(b) _____ V

3.3 (3 pt)

- **Bepaal** het oxidatiegetal van kobalt in salcomine.
 - **Bepaal** de geometrische structuur rond het kobaltcentrum van salcomine en kies uit deze drie mogelijkheden: tetraëdervormig, vlakvierkant of octaëdervormig.
- Zet een vinkje in het betreffende vakje.**

Oxidatiegetal:

Ruimtelijke structuur (**Vink** het juiste vakje **aan**)

tetraëdervormig

vlakvierkant

octaëdervormig

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A3-3

Dutch (Netherlands)

3.4 (2 pt)

Teken de resulterende structuur.

3.5 (6 pt)

Geef twee mogelijke variaties van de katalytische cyclus met de ladingen van het complex en de oxidatiegetallen van het Co centrum. Het oxidatiegetal van het Co centrum mag niet groter zijn dan +III. **Markeer** de stap waarbij het hydride gevormd wordt met een sterretje en **label** de opname van H^+ met **C** (chemische reactie) en de opname van elektronen met **E** (elektrochemische reactie), zie de voorbeeldcyclus in **figuur 2** in het vragenboekje. Met [CoII] wordt het kobalt-salencomplex aangeduid.

3.6 (6 pt)

- **Schrijf op** welk kobaltcomplex geschikt is voor **a)** de oxidatie van water bij neutrale pH en welk kobaltcomplex geschikt is voor **b)** de reductie van water bij neutrale pH. Gebruik hierbij waardes van redoxpotentialen die gegeven zijn in **tabel 1**.
- De elektrodepotentiaal voor de reductie van H^+ bij $pH=7$ en 298 K is -0.41 V .

a)

b)

Noteer de corresponderende totale reactievergelijking van beide processen (uitsluitend voor de complexen die daartoe in staat zijn) en **bereken** de celpotentialen bij neutrale pH.

a)

b)

3.7 (1 pt)

Teken de structuur van $NADP^+$.

3.8 (4 pt)

Bereken

a) het aantal fotonen per seconde dat nodig is,

b) de concentratie chlorofyl die nodig is

om in een cel van $1 \times 1 \times 1$ cm een turnoverfrequentie van 1 nmol H per seconde te krijgen.

Ga hierbij uit van een efficiëntie van $\phi = 20\%$ bij 680 nm voor de overgang van een foton naar een H atoom en een fotonflux van $100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ($1 \text{ E} = 1 \text{ mol fotonen}$).

_____ M

Gefluorineerde en Hypervalente Verbindingen - Antwoordblad

6% van het totaal										
Vraag	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Totaal
Punten	4	4	4	2	6	4	1	4	5	34
Score										

4.1 (4.0 pt)

Geef de elementen E^1 , E^2 , E^3 en E^4 in de drie deeltjes **1**, **[2]**⁻ en **[3]**⁻.

$E^1 =$	$E^2 =$	$E^3 =$	$E^4 =$
---------	---------	---------	---------

4.2 (4.0 pt)

Kies welke elementen, respectievelijk E^5 / E^6 en E^7 / E^8 , de gegeven ruimtelijke bouw zouden weer-geven. De E-F-bindingsafstanden liggen in de buurt van deze aanwezig in **1**.

$E^5 =$	$E^6 =$	$E^7 =$	$E^8 =$
---------	---------	---------	---------

4.3 (4.0 pt)

Specificeer de ideale ruimtelijke bouw van verbinding **6** rond het Te atoom. Houd rekening met de vrije valentie elektronenparen rond het Te atoom.

Kruis één van de volgende vakjes aan:

- vierkant vlak
- trigonaal bipyramidaal
- tetraëder
- vierkant piramidaal
- octaëdrisch

Geef de verwachte ideale bindingshoeken C^1 -Te-I, C^2 -Te-I; I-Te-O, en C^1 -Te- C^2 .

C^1 -Te-I = °	C^2 -Te-I = °	I-Te-O = °	C^1 -Te- C^2 = °
--------------------	--------------------	---------------	-------------------------

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A4-2

Dutch (Netherlands)

4.4 (2.0 pt)

Geef het aantal ^1H NMR signalen dat je verwacht voor de twee methylgroepen in respectievelijk de verbindingen **4** en **6**.

Verbinding **4**:

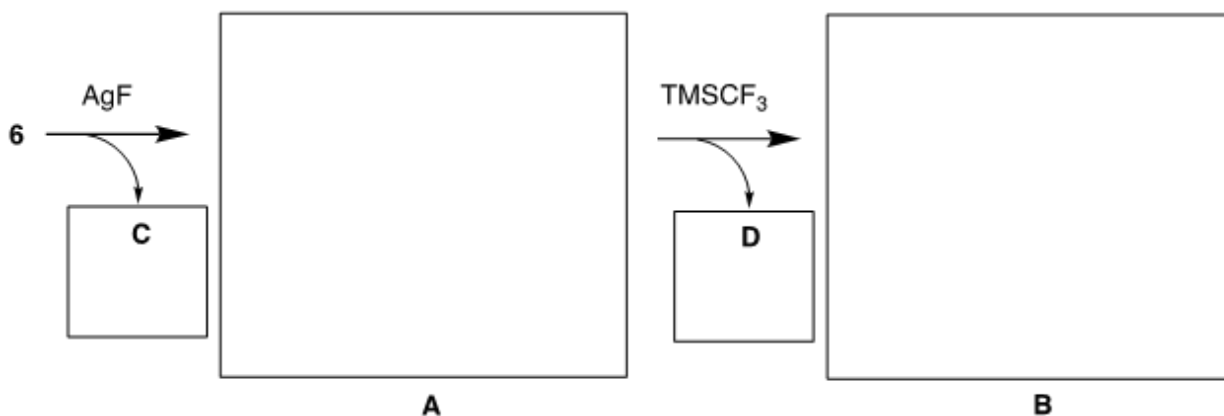
Verbinding **6**:

4.5 (6.0 pt)

Geef de structuurformule van het Te houdende tussenproduct **A** en eindproduct **B**, met inbegrip van de correcte ruimtelijke bouw. Geef eveneens de bijproducten **C** en **D**.

Teken het tussenproduct **A** en het product **B** en schrijf de bijproducten **C** en **D** op.

*Hint: de molaire massa van van **D** is 92.08 g mol^{-1} .*



4.6 (4.0 pt)

Teken de structuur van zowel het Te houdende kation als het boorhoudende anion.

Vink de juiste box **aan** die overeenkomt met de ideale ruimtelijke bouw van het kation rond het Te atoom. Houd rekening met de vrije valentie elektronenparen rond het Te atoom.

*Hint: Gebruik voor verbinding **8** (chiraal, enantiomeer-zuiver) de algemene schematische voorstelling uit het vragenblad.*

Kation	Anion

Kies het vakje met de ideale ruimtelijke bouw

- vierkant vlak
- trigonaal vlak
- tetraëdrisch
- trigonaal piramidaal
- trigonaal bipyramidaal

4.7 (1.0 pt)**Geef** het aantal mogelijke stereochemisch verschillende zouten **9**.**4.8** (4.0 pt)**Geef** de vergelijkingen van de halfreacties en de totale reactievergelijking voor dit proces.*Hint: Kort **10** af als R-I en **12** als R-IF₂ en TCICA als C₃Cl₃N₃O₃. De zeshoekige ring van TCICA blijft ongewijzigd bij reductie.***4.9** (5.0 pt)**Bepaal** hoe snel de IF₂ groep in principe kan roteren bij kamertemperatuur (298 K). Beschouw dit proces alsof het een chemische reactie is waarvoor je de snelheidsconstante moet berekenen. De eenheid van de constante moet worden gegeven in s⁻¹.

Hydro-ontzwaveling - Antwoordblad

7% van het totaal							
Vraag	5.1	5.2	5.3	5.4	5,5	5.6	Totaal
Punten	2.5	3	3.5	5	8	12.5	34.5
Score							

5.1 (2.5 pt)

Teken de structuurformules van de producten **A** tot **E** van de hydro-ontzwaveling van thiofeen. **A** en **B** zijn cyclische regio-isomeren en **C** is cyclisch.

A	B	C	D	E

5.2 (3 pt)

Geef, enkel gebruikmakend van de op het vragenblad gegeven isotopen, alle isotopologen van H₂S.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A5-2

Dutch (Netherlands)

5.3 (3.5 pt)

Geef, enkel gebruikmakend van de op het vragenblad gegeven isotopen, alle isotopologen van H_2S die zowel D als ^{34}S bevatten. **Bereken** voor elk van deze deeltjes het natuurlijk molaire voorkomen in %.

_____ %

_____ %

5.4 (5 pt)

Bereken het aantal zwavelatomen $n(S)_{\text{oppervlak}}$ dat is uitgewisseld. Geef je antwoord in mol.

$n(S)_{\text{surface}} =$ _____ mol

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A5-3

Dutch (Netherlands)

5.5 (8 pt)

Bereken de straal R van de MoS_2 deeltjes. Geef je antwoord in nm.

5.5 (cont.)

$R =$ _____ nm

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A5-5

Dutch (Netherlands)

5.6 (12.5 pt)

Bereken de diffusiecoëfficiënt D voor de diffusie van de zwavelatomen in MoS_2 . Geef je antwoord in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Maak voor je berekening gebruik van $R = 35.0 \text{ nm}$, alle gegevens van het uitwisselingsexperiment op het vragenblad en de benadering $e^x \approx 1 + x$ bij $x \ll 1$.

$$D = \text{_____} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Directe Omzetting van Methaan naar Methanol

7% van het totaal											
Vraag	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Totaal
Punten	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
Score											

6.1 (2 pt)

Geef aan hoeveel posities van **S1** en van **S2** nodig zijn om één methaanmolecuul om te zetten tot een methanolmolecuul.

6.2 (4 pt)

Bereken hoeveel procent van het koper heeft gereageerd.

_____ %

6.3 (1 pt)

Experimentele gegevens zijn in **figuur 1** uitgezet. **Geef** op basis van deze gegevens **aan** wat de (pseudo) orde is van de oxidatie van CH_4 . **Zet een vinkje** bij het juiste antwoord.

- Het is een (pseudo) nulde orde reactie.
- Het is een (pseudo) eerste orde reactie.
- Het is een (pseudo) tweede orde reactie.

6.4 (2 pt)

Geef de (pseudo) snelheidsvergelijking voor de oxidatie van CH_4 die consistent is met de experimenteel verkregen gegevens onder de gegeven omstandigheden. In deze snelheidsvergelijking kunnen de concentratie van CH_4 en de concentraties van de posities **S1** en **S2** voorkomen evenals de snelheidsconstantes.

6.5 (4 pt)

Zet een vinkje in elk vakje met een juiste uitspraak:

- Ten minste twee soorten koperposities reageren, elk met een andere snelheidsconstante.
- De overall oxidatie van methaan door koperbevattend zeoliet is sneller bij hogere temperatuur.
- Bij een hogere temperatuur zal een groter deel van de koperposities hebben gereageerd als de reactie is afgelopen.
- Eén van de reacties gaat langzamer bij hogere temperatuur.

6.6 (3 pt)

Leid de vergelijking **af** die het lineaire verband in de tijd weergeeft tussen de dubbelintegraal $I_2(t)$ en de snelheidsconstante voor het verlies aan **S1** posities.

6.7 (3 pt)

Zet een vinkje bij elke meting waarvoor een ijking met een bekende Cu(II) standaard nodig is.

- Totaal aantal paramagnetische Cu(II) posities in het monster.
- De concentratie van de paramagnetische Cu(II) posities in het monster.
- De snelheidsconstante.
- Verschillende soorten paramagnetische Cu(II) deeltjes in het monster.

6.8 (3 pt)

Reageert methaan sneller of langzamer met **S2** posities dan met **S1** posities? Gebruik voor je antwoord **figuur 1** en **baseer je antwoord op een berekening**.

- Methaan reageert sneller met **S1**.
- Beide reactiesnelheden zijn hetzelfde.
- Methaan reageert sneller met **S2**.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A6-4

Dutch (Netherlands)

6.9 (4 pt)

Teken de structuurformule van dit tussenproduct en geef aan welke protonen horen bij de signalen **a** en **d**.

6.10 (6 pt)

Geef een mogelijke structuurformule voor **A** en **geef** hierin **aan** welke H atomen horen bij de signalen **a** en **b** en welk C atoom hoort bij signaal **1**.

Enzymkinetiek - Antwoordblad

7% van het totaal						
Vraag	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Totaal
Punten	3	4	2	8	17	34
Score						

7.1 (3 pt)

Kies het juiste alternatief/de juiste alternatieven voor de uitdrukkingen (1) en (2) van de beginsnelheid (v_0):

$v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0 + K_M}$

$v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0}$

$v_0 = j[\mathbf{ES}]_{\max}$

$v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{ES}]_{\max}}{[\mathbf{S}]_0 + K_M}$

$v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0}$

$v_0 = \frac{j[\mathbf{E}]_0}{K_M + [\mathbf{S}]_0}$

7.2 (4 pt)

Kies het juiste paar/juiste paren (y vs. x) waarvan wordt verwacht dat ze een lineair verband opleveren:

v_0 vs. $1/[\mathbf{S}]_0$

v_0 vs. v_0/K_M

v_0 vs. K_M/v_0

$1/v_0$ vs. $v_0/[\mathbf{S}]_0$

$1/v_0$ vs. v_0/K_M

$[\mathbf{S}]_0/v_0$ vs. $[\mathbf{S}]_0$

7.3 (2 pt)

Toon aan dat vergelijking (3) de vorm van vergelijking (1) aanneemt als de concentratie van substraat **B** constant wordt gehouden bij een waarde c_0 :

Geef voor deze situatie de uitdrukking voor v_{\max} :

$$v_{\max} = \underline{\hspace{10cm}}$$

7.4 (8 pt)

Stel een kinetisch schema op voor het Enzymatisch Systeem I in overeenstemming met vergelijking (3). Teken alle tussenproducten en eindproducten.

Noteer bij de reactie een snelheidsconstante k .

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A7-4

Dutch (Netherlands)

7.5 (17 pt)

Vul de tabel **in**:

	Aantal actieve plaatsen	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A					
S_B					
S_C			$1.57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$		



7.5 (cont.)

Geef je berekeningen:

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A7-6
Dutch (Netherlands)

7.5 (cont.)

De Nazarovreactie - Antwoordblad

5% van het totaal							
Vraag	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	Totaal
Punten	5	2	6	2	8	8	31
Score							

8.1 (5 pt)

Teken de pi-moleculaire orbitalen waarmee de Nazarovreactie beschreven kan worden. **Teken** de elektronen in de juiste energieniveaus. **Geef** met een X het volgende **aan**: **i)** HOMO (hoogst bezette moleculaire orbitaal) en **ii)** LUMO (laagst onbezette moleculaire orbitaal).

			i)	ii)
ψ_5	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_4	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_3	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_2	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_1	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

8.2 (2 pt)

Voorspel, op basis van de pi molecuulorbitalen die je in **opdracht 8.1** hebt getekend, onder welke omstandigheden de Nazarovreactie van het divinylketon 'disrotatory' of 'conrotatory' verloopt. **Zet** in de **tabel op het antwoordblad** een X in de vakjes waarbij de reactie is toegestaan.

	disrotatory	conrotatory
thermisch		
fotochemisch		

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A8-2

Dutch (Netherlands)

8.3 (6 pt)

Teken een mogelijke structuurformule voor zowel **A** als **B**. Houd rekening met stereochemie.

A

B

8.4 (2 pt)

Kies het reagens of de reagentia uit de lijst die geschikt is/zijn als **D**.

- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$
- 1. NaBH_4 2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI

8.5 (8 pt)

Teken de structuurformules van **F**, **G** en **H**. Houd rekening met stereochemie.

F

G

H

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

A8-3

Dutch (Netherlands)

8.6 (8 pt)

Teken de structuurformules van **J**, **K**, **L** en **M**. Houd rekening met stereochemie.

J

K

L

M

Elektrolyse in organische synthese- Antwoordblad

6% van het totaal								
Vraag	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	Totaal
Punten	3	3	2	5	5	2	9	29
Score								

9.1 (3 pt)**Teken** de structuurformules van **A**, **B** en **C**.**A****B****C****9.2** (3 pt)**Stel** de vergelijkingen voor de halfreactie van de oxidator en van de reductor **op**. Geef ook de vergelijking van de totale redoxreactie.

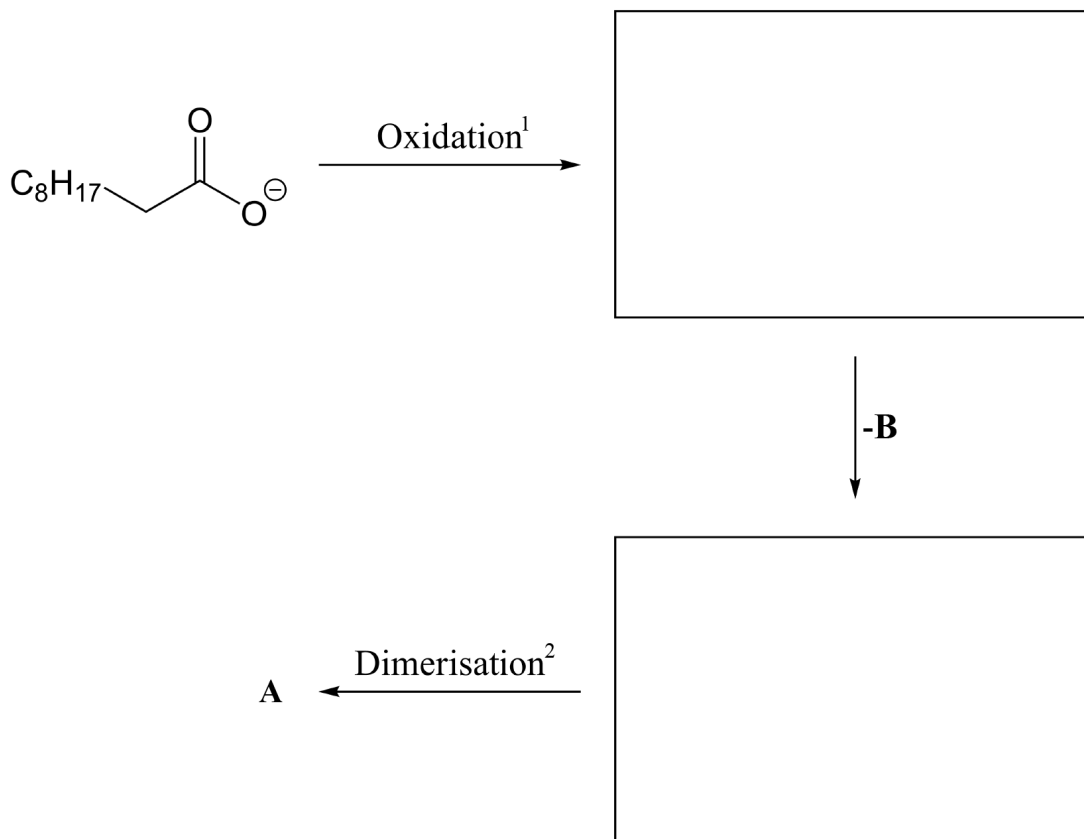
Halfreactie van de oxidator:

Halfreactie van de reductor:

Totale redoxreactie:

9.3 (2 pt)

Teken de tussenproducten in het mechanisme voor de oxidatieve decarboxylering.



Vertaling:

1: oxidatie

2: dimerisatie

9.4 (5 pt)

Teken de structuurformules van **D-H**.

D

E

F

G

H

9.5 (5 pt)

Teken de structuurformules van **K** en **L**. **Vink** de juiste relatie tussen de twee producten **aan**.

K

L

- Epimeer
- Diastereomeer
- Enantiomeer
- Structuurisomeer

9.6 (2 pt)

Teken de structuurformules van **N** en **O**.

N

O

9.7 (9 pt)

Teken de structuurformules van de verbindingen **P**, **Q**, **R** en **S**. Je hoeft hierbij geen rekening te houden met stereochemie. Hint: Een molecuul **S** bevat drie ringen.

P

Q

R

S

Zwitserland - Het land van de farmacie - Antwoordblad

6% van het totaal								
Vraag	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	Totaal
Punten	2	11	6	6	6	6	2	39
Score								

10.1 (2 pt)

Geef het aantal stereocentra (n) in Pasireotide (1). **Bereken** het totaal aantal mogelijke stereoisomeren (t) van Pasireotide (1).

 $n =$ _____ $t =$ _____

10.2 (11 pt)

Teken de structuurformules van de reagentia **A** en **D**, en de tussenproducten **B** en **C**, in de synthese van Fmoc-Tyr(Bn)-OH.

A

B

C

D

10.3 (6 pt)

Vink alle stoffen **aan** die geschikt zijn als linker **4** voor de SPPS van peptide **2** volgens **schema 1** op het vragenblad. Foute antwoorden leiden tot punten aftrek. De totaalscore kan niet negatief zijn.

- 2-Chlorotriyl-chloride linker (**a**)
- Vangnet linker (**b**)
- Rink amide linker (**c**)
- SASRIN-chloride linker (**d**)
- Sieber amide linker (**e**)
- Wang linker (**f**)

10.4 (6 pt)

Vink uit **g** tot **l** de meest geschikte beschermgroepen **PG-1** en **PG-2** voor SPPS van **2** volgens **Schema 1** op het opgavenblad **aan**. De linker moet zonder probleem kunnen worden verwijderd in aanwezigheid van alle andere functionele groepen in Pasireotide. Voor elke beschermgroep is slechts één antwoord juist.

PG-1

- **g**
- **h**
- **i**
- **j**
- **k**
- **l**

PG-2

- **g**
- **h**
- **i**
- **j**
- **k**
- **l**

10.5 (6 pt)

Vink alle juiste uitspraken over de cyclisatie van peptide **2** naar **8** **aan**. Foute antwoorden leiden tot punten aftrek. De totaalscore kan niet negatief zijn.

- Een mogelijk bijproduct van de reactie is tetramethylguanidylering van het N-terminale fenylalanine residu. Dit levert verbinding **9** op.
- Een mogelijk bijproduct van de reactie is de ontscherming van de beschermende groep **PG-1** en cyclisatie van de aminogroep van het lysineresidu. Dit levert verbinding **10** op.
- De reactie moet worden uitgevoerd bij een hoge peptideconcentratie om een voldoende reactiesnelheid te bereiken.
- De reactie moet worden uitgevoerd bij een lage peptideconcentratie om polycondensatie te voorkomen.
- Piperidine (**11**) is een geschikte base voor de reactie.

10.6 (6 pt)

Teken de structuurformules van tussenproduct **E** (inclusief stereochemie) en reagens **F**. Kort de structuur van **8** zoals weergegeven bij **(vii)** en de beschermgroep als **PG-1** in de structuren van **E** en **F** zoals aangegeven in **schema 5** op het opgavenblad.

E**F****10.7** (2 pt)

Geef de verhouding tussen het aantal equivalenten **8** en **12** dat nodig is om **8** volledig om te zetten tot **13**.