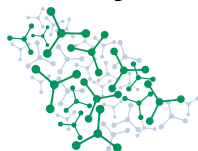


## Algemene instructies

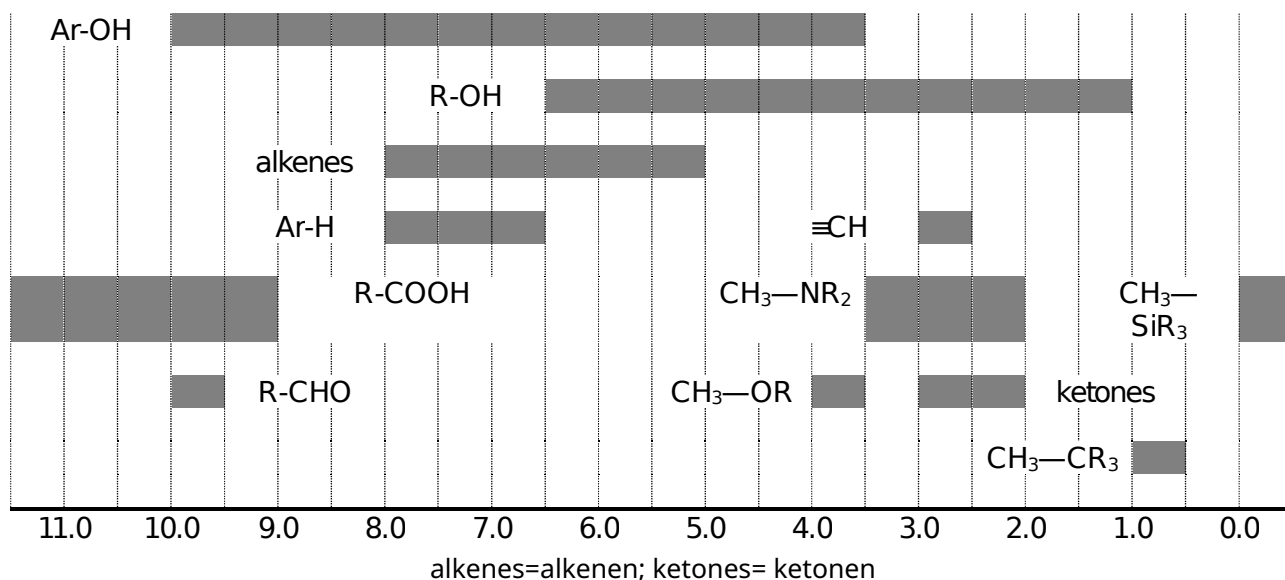
- Deze toets bevat **9 opgaven** verdeeld over twee boekjes. Dit opgavenboekje heeft **31 pagina's** en bevat genummerde opgaven vertaald naar de taal van je keuze. Het antwoordenboekje heeft **28 pagina's** en bevat genummerde vakjes die corresponderen met de vragen. In het antwoordenboekje worden alleen taalonafhankelijke symbolen en formules gebruikt.
- Je mag beginnen zodra het **START**-commando is gegeven. Je hebt dan **5 uur** de tijd om de toets te maken.
- Alle antwoorden moeten met pen in de juiste antwoordvakken van het **antwoordenboekje** worden geschreven. Als je buiten het daarvoor bestemde vak moet schrijven, **maak** dan een aantekening in het vak. Schrijf je antwoord wel op dezelfde pagina.
- Alleen het antwoordenboekje wordt verzameld. **Scheid** de pagina's van het geniete antwoordenboekje **niet**.
- Schrijf niet op de achterkant van het antwoordenboekje! Correctoren zien alleen de geprinte zijden van het antwoordenboekje. Gebruik de achterkant van het opgavenboekje als je kladpapier nodig hebt. **Schrijf niets** in of dichtbij de QR-codes.
- 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 meerkeuzevraag **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.
- Als je een toilet-pauze of hulp nodig hebt, of de officiële Engelse tekst wilt bekijken, steek dan je hand op.
- 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 **alleen het antwoordenboekje** terug in de envelop. Je mag het opgavenboekje houden. **Plak** de envelop **niet dicht**.

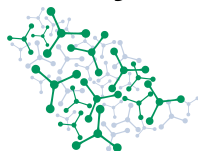
**VEEL SUCCES!**



Constante van Avogadro	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Gasconstante	$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Waterconstante bij 298,15 K	$K_w = 10^{-14}$	Nulpunt van de Celsius-schaal	$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
Constante van Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Constante van Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Lichtsnelheid	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Standaarddruk	$p_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Ideale gaswet	$pV = nRT$	Wet van Lambert-Beer	$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Enthalpie	$H = U + pV$	Gibbsvrije energie	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{cel}}^0$	Vergelijking van Henderson-Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_z + \log\left(\frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}\right)$
Arrheniusvergelijking	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$	Geïntegreerde snelheidsvergelijking voor nulde orde	$[A] = [A]_0 - kt$
Oppervlak van een bol	$A = 4\pi R^2$	Geïntegreerde snelheidsvergelijking voor eerste orde	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Volume van een bol	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$		$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ wanneer $ r  < 1$

### <sup>1</sup>H NMR chemische verschuivingen (in ppm t.o.v. TMS)





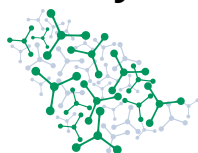
## Periodiek systeem

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

**Informatie over opgaven en scores**

	<b>Titel</b>	<b>Opgaven pagina's</b>	<b>Antwoord pagina's</b>	<b>Totaalscore</b>	<b>Percentage</b>
1	Ammoniak	4	5	24	7,5
2	Elektronische neus	3	2	12	6
3	Tyrosinase	5	4	31	7,5
4	Kalium	2	3	21	6
5	Ongekend	2	3	44	6
6	Penicilline	3	2	38	6
7	SABIC	5	3	23	7,5
8	Saffloer	3	2	38	6
9	Porfyriëncplexen	4	4	35	7,5
				<b>Totaal</b>	<b>60</b>



## Opgave 1 Ammoniak

Het Haber-Bosch-proces voor de productie van ammoniak uit stikstof en waterstof is één van de meest impactvolle industriële processen in de geschiedenis en houdt naar schatting ongeveer de helft van de huidige bevolking in leven. Het proces vindt gewoonlijk plaats bij een constante temperatuur en druk, respectievelijk 400 °C en 100 bar. Het evenwicht tussen de beginstoffen en het reactieproduct wordt bereikt met behulp van katalysatoren op basis van Fe (in de reactor).

De standaard thermodynamische gegevens van de gasfase van N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> en NH<sub>3</sub> staan hieronder. Neem aan dat de enthalpie en entropie van de reactie temperatuurafhankelijk zijn.

	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	NH <sub>3</sub> (g)
$\Delta_f H^0 / (\text{kJ mol}^{-1})$	0	0	-45,9
$S^0 / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	191,6	130,7	192,8

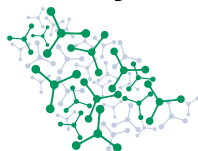
- 1.1** **Bereken** de molaire stikstofomzetting (in procenten) naar ammoniak onder de productieomstandigheden uit een stoichiometrisch mengsel van stikstofgas en waterstofgas. Laat je berekening zien voor eventuele deelscores. 7 pt  
*Als je geen resultaat hebt, gebruik dan 66% in volgende berekeningen.*

Eén van de beginstoffen in het Haber-Bosch-proces is waterstofgas, voornamelijk geproduceerd door stoomreforming van methaan. Het tweestapsproces begint met een reactie van CH<sub>4</sub> met water waarbij H<sub>2</sub> en CO ontstaan. In een volgende stap reageert CO met water waarbij CO<sub>2</sub> en wederom waterstofgas ontstaan.

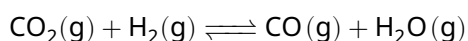
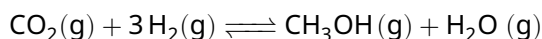
- 1.2** **Geef** de reactievergelijking voor het gecombineerde proces. **Geef** de massa CO<sub>2</sub>( $m_{\text{CO}_2}$ ) die geproduceerd wordt volgens deze reactie per 1,0 kg H<sub>2</sub>. 2 pt

In werkelijkheid wordt 7,0 kg koolstofdioxide geproduceerd voor elke 1,0 kg waterstofgas bij de stoomreforming. De geproduceerde ammoniak wordt geclassificeerd op basis van wat er met de CO<sub>2</sub> wordt gedaan. Voor "grijze" ammoniak wordt de CO<sub>2</sub> vrijgelaten in de atmosfeer; voor "blauwe" ammoniak wordt het opgevangen en opgeslagen. "Groene" ammoniak wordt gemaakt van waterstofgas die zonder koolstofemissie wordt geproduceerd.

- 1.3** **Bereken** de massa koolstofdioxide ( $m_{\text{CO}_2, \text{blauw}}$ ) die moet worden afgevangen om 40 000 kg "blauwe" ammoniak te produceren. Neem aan dat koolstofdioxide alleen afkomstig is van het stoomreformingproces. Neem verder aan dat de ammoniak in evenwicht wordt geproduceerd vanuit een stoichiometrisch mengsel van stikstofgas en waterstofgas. 3 pt



Het lijkt veelbelovend om goedkope hernieuwbare waterstofgas om te zetten met opgevangen CO<sub>2</sub> in methanol. Bij deze procedure is er echter een concurrerende reactie die CO produceert:

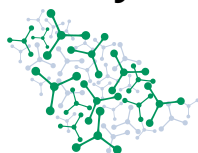


In een reactor die op 250 °C en 50 bar wordt gehouden, wordt een mengsel gevoerd dat CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> in een molverhouding 1 : 4 bevat. Wanneer beide reacties in evenwicht zijn, is 30% van de CO<sub>2</sub> omgezet en 18,5% van de H<sub>2</sub>. Er hoeven geen andere processen in beschouwing te worden genomen.

**1.4** Bereken de thermodynamische evenwichtsconstanten (bij 250 °C) van de twee reacties. 5 pt

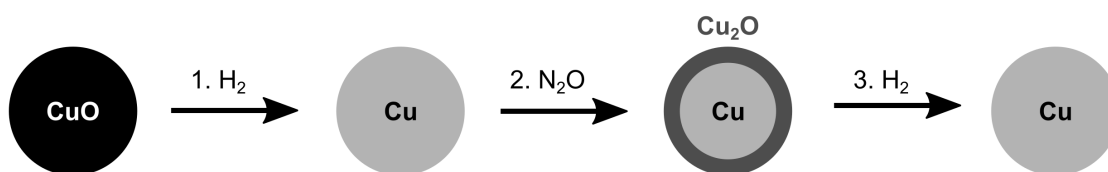
Heterogene katalysatoren die koper bevatten, worden vaak gebruikt voor CO<sub>2</sub>-hydrogenering. Twee specifieke Cu bevattende katalysatoren (**A** en **B**) bleken veelbelovend voor de omzetting van CO<sub>2</sub> in methanol. Deze katalysatoren verschillen niet alleen in hun katalytische snelheid, maar ook in contactoppervlak, in de hoeveelheid Cu en in Cu-dispersie (de verhouding van Cu aan het oppervlak en de totale hoeveelheid Cu in de katalysator).

Cu-dispersie is belangrijk omdat alleen Cu -atomen aan het oppervlak actief zijn in CO<sub>2</sub>-hydrogenering. Onder deze aanname komt 1 mol actieve plaatsen overeen met 1 mol Cu aan het oppervlak. De efficiëntie van deze actieve plaatsen wordt weergegeven door hun 'turnover frequencies' (TOF, mol reactieproduct gevormd per mol actieve plaatsen in een bepaalde tijd).



Onderstaande **tabel** geeft de prestaties (weergegeven als massa geproduceerde methanol per totale katalysatormassa in een bepaalde tijd) en de specifieke oppervlakken van de twee katalysatoren weer. Het Cu -gehalte en de dispersie van de katalysatoren werd ook gemeten en als volgt weergegeven:

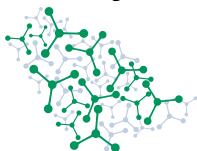
- In het begin was al het koper in de katalysatoren (vooraf geoxideerd) aanwezig als Cu(II); dat werd volledig gereduceerd tot Cu(0) met waterstofgas. Behalve koperoxiden reageerden er geen andere soorten in de katalysatoren met waterstofgas.
- N<sub>2</sub>O werd bij kamertemperatuur aan de gereduceerde monsters toegevoegd. Bij deze temperatuur oxideert N<sub>2</sub>O alleen de actieve plaatsen tot Cu(I).
- De Cu(I) actieve plaatsen werden opnieuw gereduceerd tot Cu(0) met waterstofgas.



	Prestaties katalysator ( $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) (h = uur)	Specifieke oppervlakte ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ )	H <sub>2</sub> verbruik in stap 1 ( $\text{mmol g}_{\text{kat}}^{-1}$ )	H <sub>2</sub> verbruik in stap 3 ( $\text{mmol g}_{\text{kat}}^{-1}$ )
Katalysator <b>A</b>	0,80	100	5,0	0,30
Katalysator <b>B</b>	0,90	120	4,0	0,70

**1.5 Bereken** de methanolproductie per totale massa Cu (in  $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) voor katalysatoren **A** en **B**. 3 pt

**1.6 Bereken** de TOF (in  $\text{h}^{-1}$ ) voor katalysatoren **A** en **B**. 3 pt  
Als je geen antwoord hebt, gebruik dan voor de volgende opgave  
 $\text{TOF}_{\text{Katalysator A}} = 100 \text{ h}^{-1}$  en  $\text{TOF}_{\text{Katalysator B}} = 1 \text{ h}^{-1}$ .

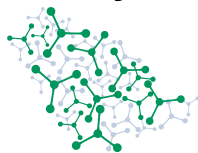


1.7 **Zet** een **vinkje** bij de juiste verklaring op het antwoordblad.

1 pt

- Katalysator **A** heeft efficiëntere actieve plaatsen.
- Katalysator **B** heeft efficiëntere actieve plaatsen.
- De twee katalysatoren hebben actieve plaatsen met dezelfde efficiëntie.





## Opgave 2 Elektronische neus

Op weerstand gebaseerde gassensoren, vooral diegene die gebruik maken van halfgeleidende metaaloxides (*semiconducting metal oxides*, SMOX), worden steeds populairder. Ze kunnen minuscule hoeveelheden onzuiverheden detecteren, zijn klein en stabiel en gemakkelijk te maken en te gebruiken. Deze eigenschappen zorgen ervoor dat SMOX-sensoren opvallen tussen de vele soorten gassensoren die op verschillende fysische en chemische principes werken.

Het gemengde oxide **X** met de zogenaamde normale spinelkristalstructuur,  $A^{2+}B^{3+}_2O^{2-}_4$ , is een voorbeeld van zo'n SMOX-materiaal. **X** kan worden verkregen door ontleding van het kristallijn gehydrateerd metaaloxalaat  $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$  van het metaal **Z** in de lucht. Bij verhitting tot 140 °C verliest het kristallijne hydraat 19,7% van zijn massa. Verdere verhitting in lucht leidt tot de vorming van 2,407 g zwartgekleurd **X** bij 500 °C en 3,8 dm<sup>3</sup> koolstofdioxide bij 101325 Pa.

**2.1** **Bepaal** de formule van **X** en de waarde van **k** in  $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$ .

4 pt

De zuurstofatomen vormen in spinelstructuren een vlak-gecentreerd kubisch (FCC) rooster. In normale spinels bezetten de  $A^{2+}$ -kationen een deel van de tetraëderholtes en de  $B^{3+}$ -kationen een deel van de octaëderholtes.

**2.2** **Bereken** het percentage van de tetraëderholtes dat bezet is in geval van een normaal spinel  $A^{2+}B^{3+}_2O^{2-}_4$ .

2 pt

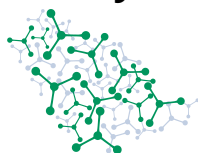
Naast de normale spinels beschrijft de algemene formule  $MM'_2O_4$  ook de omgekeerde en gemengde spinelstructuren. Hier zijn M de kationen in de tetraëderholtes en M' de kationen in de octaëderholtes, maar in tegenstelling tot normale spinels zijn bepaalde kationen niet beperkt tot één enkele roosterpositie. Een kenmerk van de omgekeerde spinelstructuren is dat de elektronenconfiguratie van de kationen M' gelijk is aan  $d^0$ ,  $d^5$  of  $d^{10}$ .

**2.3** **Zet vinkjes** op het antwoordblad bij twee van de gegeven formules die overeenkomen met de structuur van een omgekeerde spinel:  $Fe_3O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ .

1 pt

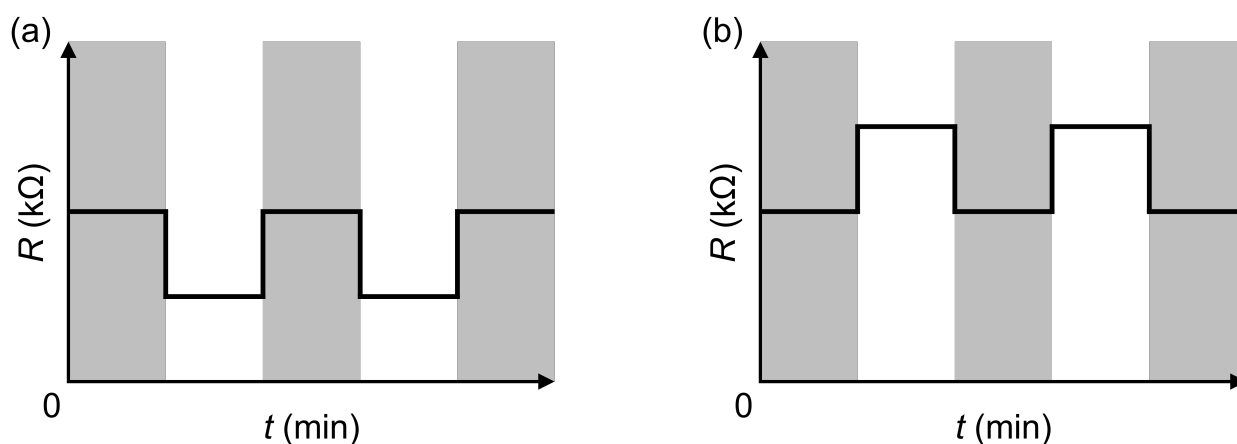
Halfgeleiders zijn materialen waarvan de orbitalen een klein overschot of tekort aan elektronen bevatten, wat leidt tot respectievelijk negatieve of positieve ladingen (gaten). Deze ladingen kunnen door de halfgeleider bewegen en ervoor zorgen dat deze elektrische stroom geleidt. Chemische reacties kunnen de lading op een halfgeleider verhogen of verlagen, waardoor het geleidingsvermogen verandert.

**X** is een voorbeeld van een halfgeleider waarbij de stroom wordt geleid door positieve ladingen (gaten). Voor een op weerstand gebaseerde gassensor op basis van **X** wordt de weerstand *R* gemeten over een tijd *t*, terwijl een gas over de sensor wordt geleid. Hierdoor kunnen redoxreacties optreden tussen het



gas en het halfgeleideroppervlak, waardoor de weerstand van de sensor verandert afhankelijk van de donor/acceptor eigenschappen van het gas.

**Figuur 1** toont de twee verschillende soorten signalen die op deze manier worden verkregen.



Figuur 1: diagram van de weerstand tegen de tijd voor twee mogelijke signaaltypes, (a) en (b).

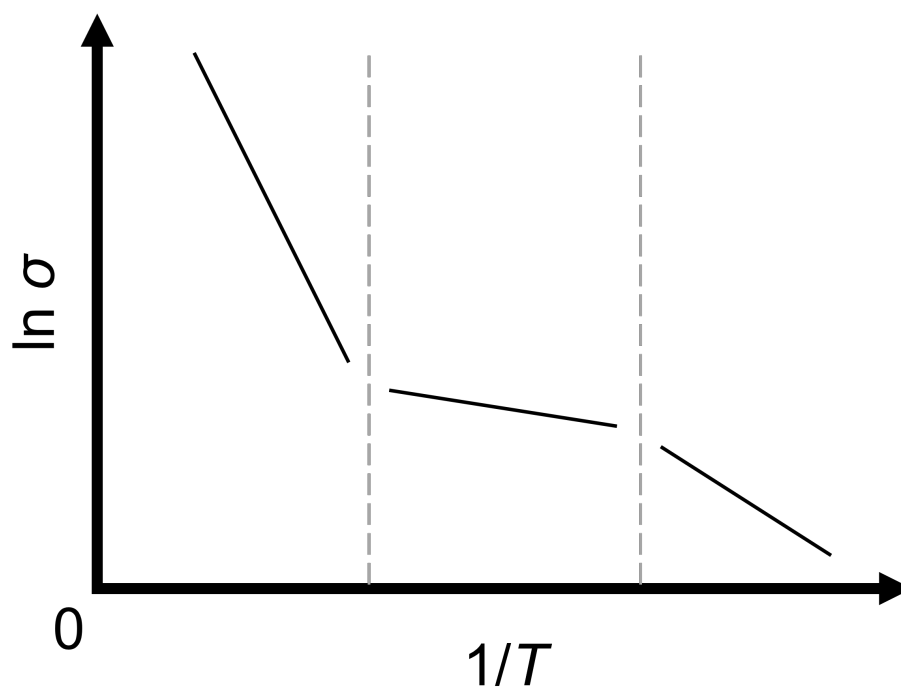
Grijze balken = lucht, witte balken = lucht + analysegas.

**2.4** **Zet een vinkje** bij het juiste signaaltype (a of b) verkregen van de sensor op basis van **X** met de analysegasen ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) tijdens hun detectie bij lage concentraties. 2 pt

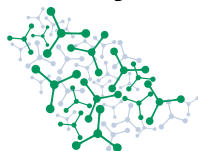
Het verband tussen de soortelijke geleidbaarheid ( $\sigma$ ) van **X** en de temperatuur wordt beschreven door de Arrheniusvergelijking:  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$ , waarbij  $E_a$  de activeringsenergie van de geleidbaarheid is. Er kunnen drie soorten geleidbaarheid worden onderscheiden in verschillende temperatuurbereiken:

Ionisatie (I): 444–570 K, Onzuiverheid (II): 585–765 K, en Intrinsiek (III): 800–905 K.

De schets op de volgende pagina illustreert de geleidbaarheid-temperatuurafhankelijkheid voor de drie temperatuurbereiken.

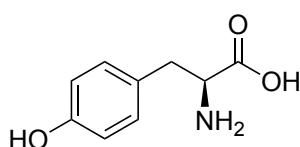


- 2.5 Gebaseerd op de schets hierboven, **zet** de activeringsenergieën die horen bij de verschillende soorten geleidbaarheid,  $E_a(I)$ ,  $E_a(II)$ , en  $E_a(III)$ , op volgorde van groot naar klein. 3 pt

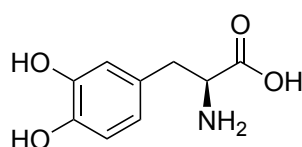


## Opgave 3 Tyrosinase

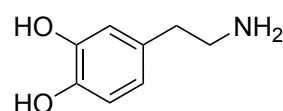
Het enzym tyrosine 3-mono-oxygenase speelt een belangrijke biologische rol omdat het de eerste en snelheidsbepalende stap katalyseert in de biosynthese van de neurotransmitter dopamine. In deze eerste stap wordt L-DOPA geproduceerd uit het aminozuur L-tyrosine (Tyr) in aanwezigheid van opgelost zuurstof (zuurstofgas), tetrahydrofoliumzuur en ijzerionen. In een volgende stap zet een ander enzym L-DOPA om in dopamine.



L-Tyrosine



L-DOPA



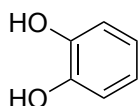
Dopamine

De activiteit van het enzym tyrosine 3-mono-oxygenase wordt goed beschreven door het eenvoudigste model van enzymactiviteit, de Michaelis-Menten vergelijking. Deze geeft de snelheid van de vorming ( $r$ ) van L-DOPA als functie van de concentraties van het enzym (E) en het substraat Tyr (S) als volgt weer:

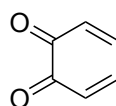
$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

De volgende waarden van de enzymatische 'turnover frequency' ( $k = 250 \text{ min}^{-1}$ ) en Michaelis-constante ( $K_M = 0,49 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) mogen waar nodig in deze opgave worden gebruikt.

Catechol (benzeen-1,2-diol) deactiveert het enzym tyrosine 3-mono-oxygenase onomkeerbaar door het in een inactieve vorm te veranderen. Wanneer een zorgvuldig gezuiverd monster catechol wordt gemengd met het enzym zonder opgelost zuurstof, wordt er geen verandering gemeten. Dus de reactie van catechol met opgelost zuurstof, die *o*-chinon (*o*-Quinone) produceert, moet belangrijk zijn.

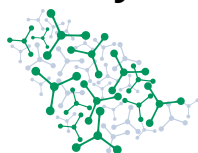


Catechol



o-Quinone

Dit proces kan worden bestudeerd in afwezigheid van het enzym. Een gidsexperiment in een reactor met een temperatuur van  $37^\circ \text{C}$  en pH 7,5 (die niet in contact staat met lucht) gaf de volgende kinetische gegevens:



tijd (min)	catecholconcentratie (mmol dm <sup>-3</sup> )	zuurstofconcentratie (mmol dm <sup>-3</sup> )	<i>o</i> -chinonconcentratie (μmol dm <sup>-3</sup> )
0	2,00	0,200	0
20,0	1,97	0,170	30
40,0	1,94	0,140	60
60,0	1,91	0,111	89
80,0	1,88	0,083	117
100,0	1,85	0,054	146

**3.1** **Identificeer** het enige bijproduct (dat niet één van de moleculen in de bovenstaande tabel is) en **geef** de reactievergelijking in molecuulformules, gebaseerd op de kinetische gegevens van het proces. 5.0 pt

**3.2** **Bereken** de beginsnelheid ( $r_0$ ) van de vorming van *o*-chinon in dit experiment met een juiste eenheid. 2.0 pt

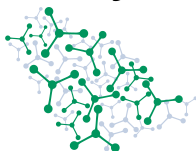
De snelheidsvergelijking van het proces werd bepaald door de beginconcentraties van de beginstoffen te variëren. Het veranderen van de zuurstofconcentratie had geen invloed op de beginsnelheid van het proces. Het gebruik van verschillende catecholconcentraties gaf de volgende beginsnelheden voor de vorming van *o*-chinon:

catecholconcentratie (mmol dm <sup>-3</sup> )	beginsnelheid van <i>o</i> -chinonvorming (μmol dm <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )
1,0	0,75
4,0	3,0
6,0	4,5
8,0	6,0
10,0	7,5

**3.3** **Bepaal** de snelheidsvergelijking van de reactie tussen catechol en zuurstof waarbij *o*-chinon ontstaat. **Bereken** de snelheidsconstante van dit proces ( $k_{\text{catechol}}$ ). Geef een juiste eenheid. 5.0 pt

Uit afzonderlijke experimenten blijkt dat *o*-chinon het enzym niet deactiveert. Dat geldt ook voor het bijproduct en de combinatie van *o*-chinon met het bijproduct.

## Theory



56<sup>th</sup> IChO International  
Chemistry Olympiad  
Saudi Arabia 2024

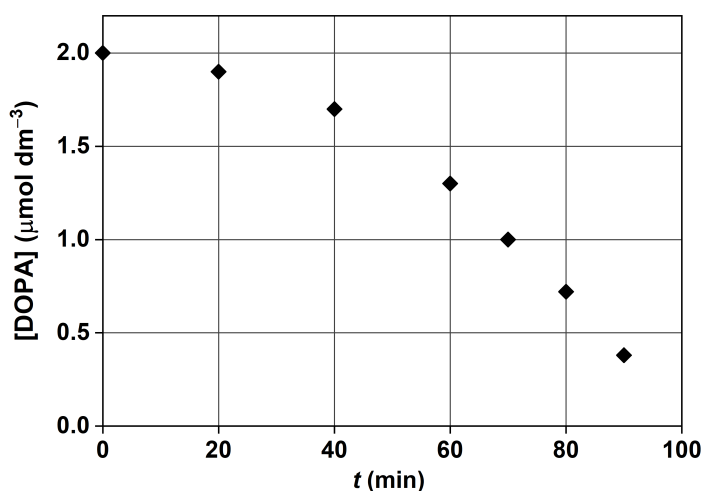
# Q3-3

Dutch (Netherlands)

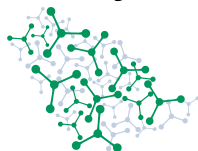
Een experiment waarbij het enzym reageerde met catechol in de aanwezigheid van opgelost zuurstof liet echter wel deactivering zien.

Het experiment werd uitgevoerd in een open vat zodat alle zuurstof verbruikt in het proces continu kon worden aangevuld uit de lucht. De beginconcentratie van het enzym was  $4,2 \text{ nmol dm}^{-3}$ , de beginconcentratie van catechol was  $2,00 \text{ mmol dm}^{-3}$  bij  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  en pH 7,5.

Er werden regelmatig monsters genomen van het enzym-catecholreactiemengsel en de activiteit van het enzym werd bepaald door L-tyrosine, tetrahydrofoliumzuur en ijzerion toe te voegen. Tijdens de metingen van de enzymactiviteit was de concentratie toegevoegde L-tyrosine  $10,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  en werd de concentratie L-DOPA in elk testmonster na 2,0 minuten gemeten. De volgende resultaten werden verkregen:



deactiveringstijd $t$ (min)	L-DOPA-concentratie na 2,0 minuten vanaf het begin van de test [DOPA] ( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ )
0	2,0
20,0	1,9
40,0	1,7
60,0	1,3
70,0	1,00
80,0	0,72
90,0	0,38



- 3.4** **Leid** een formule af waarmee je de werkelijke concentratie actief enzym ( $[E]$ ) kunt berekenen uit de gegevens van deze experimenten in termen van  $k$  ( $= 250 \text{ min}^{-1}$ ),  $K_M$  ( $= 0,49 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) en/of concentraties van de beginstoffen. 4.0 pt

De verandering in de actieve enzymconcentratie als functie van de tijd wordt goed beschreven door een parabool ( $[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}} t^2$ ), waarbij  $k_{\text{obs}}$  een waargenomen snelheidsconstante is (d.w.z. één die later kan worden geschreven als een combinatie van elementaire snelheidsconstanten en beginconcentraties) en  $[E]_0$ , de beginconcentratie van het enzym.

- 3.5** **Bepaal** de waarde van  $k_{\text{obs}}$  en **geef** een juiste eenheid van de constante. 3.0 pt

- 3.6** **Bereken** de halfwaardetijd van de enzym-deactiveringsreactie. **Leid** een formule **af** die de halfwaardetijd geeft als functie van de beginconcentratie van het enzym en van  $k_{\text{obs}}$ . 3.0 pt

De halfwaardetijden voor deactivering van het enzym werden bepaald met andere beginconcentraties van catechol. De afhankelijkheid van de actieve enzymconcentraties in de tijd werd ook in deze gevallen zeer goed beschreven door een parabolisch verband.

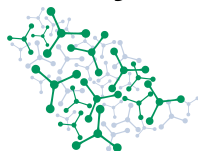
catecholconcentratie ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	halfwaardetijd (min)
1,0	140
4,0	35
6,0	23
8,0	17,5
10,0	14

- 3.7** **Leid** een snelheidsvergelijking **af** voor het deactiveringsproces van het enzym die consistent is met alle experimentele waarnemingen. 6.0 pt



- 3.8** Wat zijn de beginstoffen van de snelheidsbepalende stap voor het enzym-deactivatieproces? **Zet** een vinkje bij de ENIGE juiste optie op het antwoordblad. 3.0 pt
- A) catechol + O<sub>2</sub> →...
  - B) catechol + *o*-chinon →...
  - C) *o*-chinon + O<sub>2</sub> →...
  - D) enzym + 2 catechol → ...
  - E) enzym + O<sub>2</sub> →...
  - F) 2 catechol + O<sub>2</sub> →...
  - G) enzym + catechol → ...
  - H) enzym + bijproduct → ...





## Opgave 4 Kalium

Kalium was het eerste metaal dat werd gesynthetiseerd door elektrolyse (in 1807). Humphry Davy gebruikte een elektrolytische cel waarbij de elektroden ondergedompeld werden in gesmolten KOH.

- 4.1** **Geef** de vergelijkingen van de half-reacties die plaatsvinden aan de kathode (1) 2 pt respectievelijk de anode (2).

Minder bekend is dat slechts een jaar na Davy, Franse chemici kalium hebben geproduceerd in een reductiereactie. Eén van de methoden maakte gebruik van een mengsel van kaliumcarbonaat en fijn verpoederd koolstof. Dit mengsel werd in een geweerloop tot zeer hoge temperaturen verhit. Koolstofmonoxide en kaliumdampen verlieten het uiteinde van de loop, waar het metaal kon rijpen tot een vaste stof.

- 4.2** **Geef** de reactievergelijking van de reactie met alleen deze twee reactieproducten. 1 pt

De chemische productie van kalium had een laag rendement. Afhankelijk van de omstandigheden bleef er een aanzienlijke hoeveelheid roodachtige pasta achter in de geweerloop. Gmelin isoleerde een interessante verbinding (**X**) uit dit residu in 1825 door herkristallisatie in water. De exacte structuur van het bijproduct **X** werd meer dan anderhalve eeuw later bepaald.

**X** is een zouthydraat (2 mol water : 1 mol van zout) dat goudgele kristallen vormt. Het anion heeft een uitzonderlijk symmetrische en stabiele, platte cyclische structuur (aangetoond door vibratiespectra).

Het tweewaardige zuur (**Y**) dat kan worden gevormd uit het zout **X** heeft verrassend lage  $pK_z$ -waarden: 0,8 en 2,2.

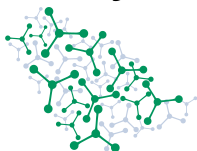
- 4.3** **Bereken** de pH waarbij 95% van het opgeloste zuur **Y** in de (ongeladen) zuur- vorm aanwezig is. 3 pt

- 4.4** **Bereken** de pH van een  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  oplossing van het zout **X** in zuiver water. 4 pt

De belangrijkste stap in de identificatie van de structuur van **X** was de behandeling van het watervrije zout met methyljodide (MeI). Het zout reageerde met twee equivalenten methyljodide. De enigszins vluchtige verbinding die werd verkregen had een molaire massa van 170,12 g/mol (gemeten in een massaspectrometer).

Een aantal analoge zouten werd ook in kleinere hoeveelheden in het mengsel geïdentificeerd.

## Theory



56<sup>th</sup> IChO International  
Chemistry Olympiad  
Saudi Arabia 2024

# Q4-2

Dutch (Netherlands)

De geschikte kaliumzouten gaven bij behandeling met twee equivalenten van MeI derivaten met molaire massa's van: 142, 11 g/mol, 114, 10 g/mol, 198, 13 g/mol.

**4.5** **Geef** de formule van verbinding **X** van Gmelin.

4 pt

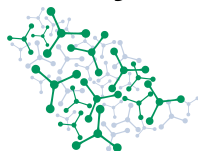
**4.6** **Teken** de structuur van het 'vrije' zuur **Y**.

3 pt

De buitengewone stabiliteit van de reeks anionen kan worden verklaard door delokalisatie van elektronen.

**4.7** **Teken** voor ieder van de vier zouten één resonantiestructuur die een significante bijdrage levert aan de structuur van het anion.  
NB. De molaire massa's die gegeven zijn op het antwoordblad horen bij de vier vluchtige verbindingen die ontstaan na bewerking van de vier zouten met  $\text{CH}_3\text{I}$ .

4 pt



## Opgave 5 Ongekend

Metaalhoudend zout **A** kan worden bereid in een uitwisselingsreactie wanneer de koude, verzadigde waterige oplossingen van de twee duidelijk gekleurde verbindingen **B** en **C** in stoichiometrische verhouding worden gemengd. 10,00 g **B** in oplossing wordt gemengd met een oplossing die 12,86 g **C** bevat en onmiddellijk afgekoeld tot 2 °C. Dit geeft 4,90 g vaste stof **A**. De opbrengst van **A** is 32,6%.

Om de samenstelling van **A** te bepalen wordt eerst een jodometrische titratie uitgevoerd. Een bekende massa van **A** wordt toegevoegd aan een erlenmeyer en aangezuurd met zwavelzuur. Vervolgens wordt een overmaat KI toegevoegd en ontstaat er een neerslag. Na een paar minuten wordt een natriumcitraatoplossing toegevoegd totdat het neerslag is verdwenen. De citraationen vormen een sterk complex met een metaalion dat in het mengsel aanwezig is, waardoor het neerslag weer volledig oplost. Het resulterende mengsel wordt getitreerd met een natriumthiosulfaatoplossing (titratie I via reactie [1]). Aan de blauw getitreerde oplossing wordt nog een portie zwavelzuuroplossing (aanzienlijk meer dan de oorspronkelijke hoeveelheid) toegevoegd om het citraat te protoneren. Het eerdere verkregen vaste neerslag wordt opnieuw gevormd (reactie [2]). Het mengsel wordt getitreerd met dezelfde thiosulfaatoplossing (titratie II via reactie [1]).

De gemiddelde volumes voor 100,0 mg **A** met  $5,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  thiosulfaat zijn 54,12 cm<sup>3</sup> in titratie I en 5,41 cm<sup>3</sup> in titratie II.

Wanneer de waterige oplossing van **A** wordt verwarmd, kan het blauwe neerslag **D** worden waargenomen (reactie [3]). Verbinding **E** kan worden gekristalliseerd uit de vloeistof boven **D**. De lage temperatuur tijdens de synthese van **A** is belangrijk om verontreiniging door **E** te voorkomen.

**5.1 Geef** de reactievergelijkingen van reacties [1] en [2].

4.0 pt

De thermische ontleding van **A** werd in detail bestudeerd. Wanneer zuiver **A** langzaam wordt verhit, ontploft het al rond 75 °C. Als de verbinding wordt gemengd met aluminiumoxide en het mengsel wordt verwarmd, dan absorbeert het mengsel de overtollige warmte en kan de explosie worden voorkomen. Er kunnen twee ontledingsstappen worden waargenomen. In de eerste stap (bij 65 °C) vormt zich naast de massa-afname van 14,1% een vast residu dat uit twee componenten bestaat (reactie [4]). De componenten van dit residu kunnen gemakkelijk worden gescheiden, aangezien **F** goed oplosbaar is in water, terwijl **G** helemaal niet oplost. De **F**:**G** massaverhouding is 1,00 : 2,97. Bij verdere verhitting ontleedt **F** zonder een vast residu (reactie [5]). Dat betekent dat zuiver **G** het uiteindelijke vaste ontledingsproduct van **A** is. **G** bevat naast 27,0 massa% zuurstof nog twee andere elementen. Eén van de twee componenten van het gasmengsel dat in de eerste ontledingsstap wordt gevormd, kan gemakkelijk worden gekwantificeerd als het wordt opgelost in een zuuroplossing.

### Enkele tips

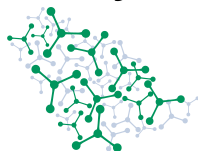
- Verbinding **A** ontleedt waarbij geen zuurstof vrijkomt.
- Verbinding **A** bevat twee verschillende metalen.
- Verbindingen **A** en **B** bevatten beide een complex ion.



- **C** is een bekende verbinding voor elke scheikundestudent.
- Verbinding **F** bevat geen metaal.

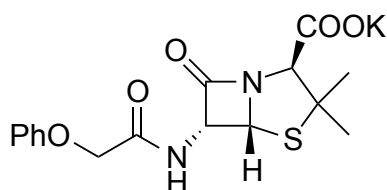
**5.2** **Geef de formules van A-G.** Je hoeft je berekeningen niet te laten zien, maar als je verbindingen onjuist zijn, kun je een deel van de score verdienen voor correcte berekeningen. 28.0 pt

**5.3** **Geef** de reactievergelijkingen van reacties [3]–[5]. 12.0 pt



## Opgave 6 Penicilline

Penicillines zijn een groep antibiotica die sinds hun ontdekking een cruciale rol hebben gespeeld in de geneeskunde.



Penicillin VK

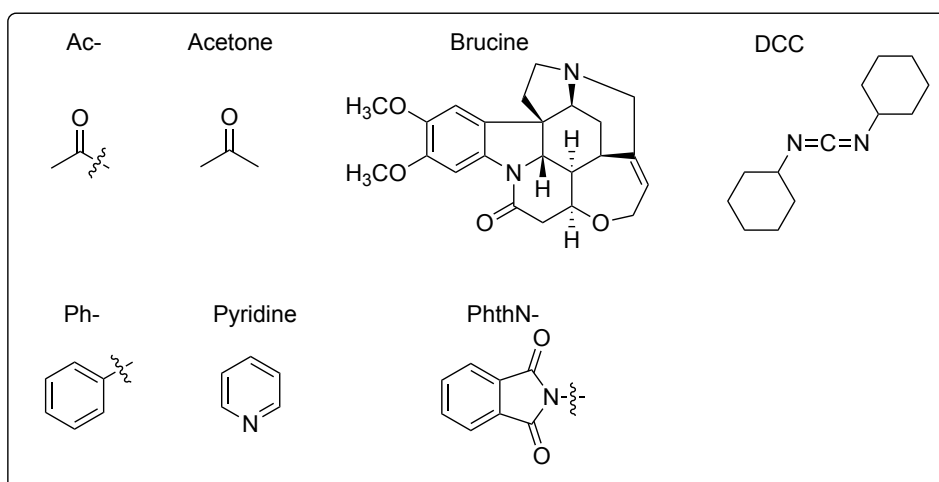
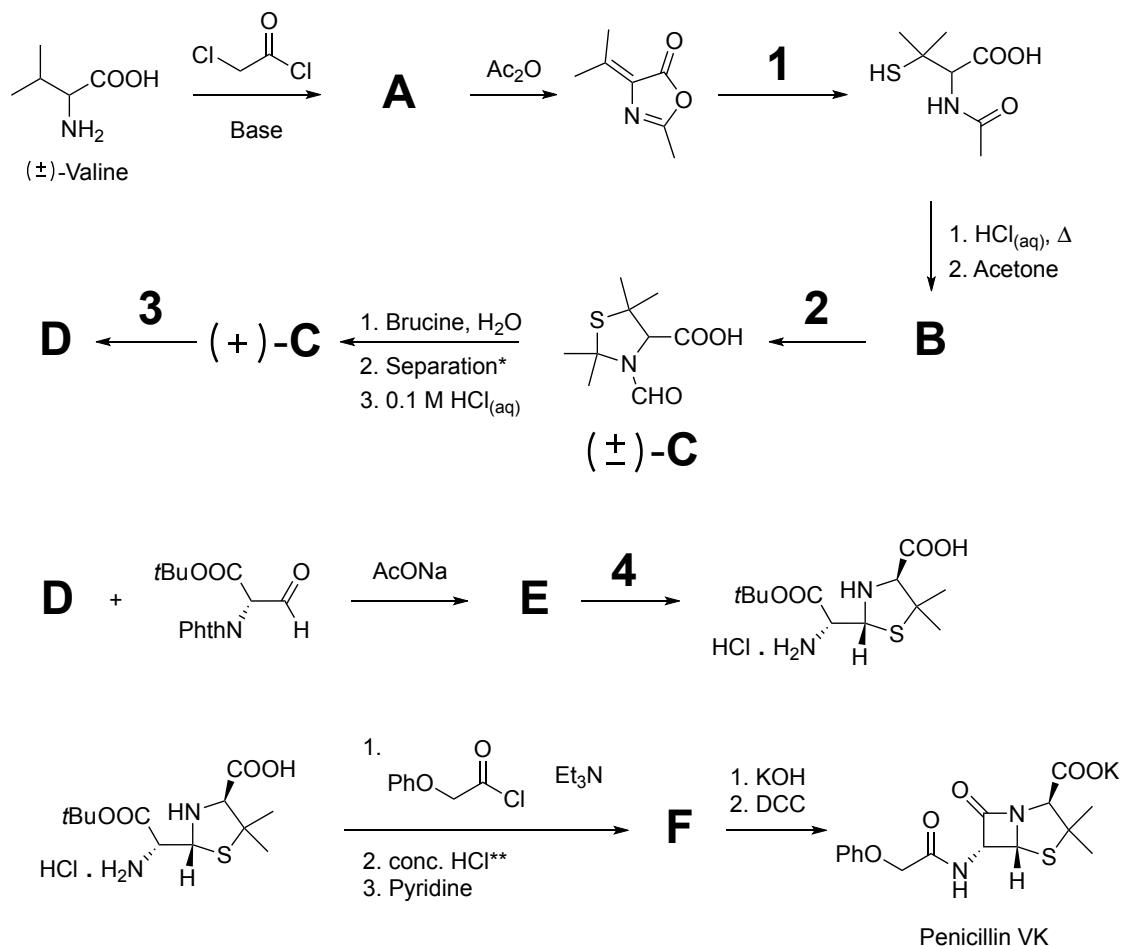
**6.1.** **Duid** de chirale (asymmetrische) koolstofatomen op de structuur van penicilline VK **aan** op het antwoordblad. **Noteer** de corresponderende *R/S* notatie naast de chirale koolstofatomen op het antwoordblad. 6 pt

**6.2.** **Geef** het totaal aantal mogelijke stereoisomeren van penicilline VK. 2 pt

Eén van de vele synthesroutes om Penicilline VK te verkrijgen start met het aminozuur valine, zoals te zien is in het schema op de volgende pagina van deze opgave.

Hints:

- Het <sup>1</sup>H NMR spectrum van verbinding **A** bevat onder andere twee signalen, beiden afkomstig van 3H atomen. Beide signalen zijn doubletten.
- Verbindingen **A** en **D** zijn open-keten verbindingen, terwijl **B** en **E** elk een vijfring hebben (naast eventuele ringen in de PhthN-groep).
- Brucine wordt gebruikt voor chirale resolutie.




\*Bij de vorming van **(+)-C** betekent het woord "Separation" **scheiding**.

\*\* "Conc. HCl" betekent **geconcentreerd** HCl.



**6.3.** **Kies** op het antwoordblad het geschikte reagens voor de genummerde stappen 1–4). 8 pt

- a) 2 M HCl(aq)
- b) SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- c) NaOH(aq)
- d) HCO<sub>2</sub>H, Ac<sub>2</sub>O
- e) i) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>    ii) HCl(aq), AcOH
- f) i) H<sub>2</sub>S, Na, CH<sub>3</sub>OH    ii) H<sub>2</sub>O

**6.4.** **Teken** de structuurformules van **A**, **B**, **(+)-C**, **D**, **E** en **F** op het antwoordblad. 18 pt  
**Teken**, indien relevant, de ruimtelijke structuur met behulp van de volgende notatie: ( ; |||..... ).

**6.5.** **Kies** op het antwoordblad de rol van aceton in de stap die leidt tot **B**. 2 pt

- a) oplosmiddel
- b) katalysator
- c) elektrofiel
- d) nucleofiel

**6.6.** **Kies** op het antwoordblad de rol van DCC in de stap van **F** naar Penicilline VK. 2 pt

- a) oxidator
- b) katalysator
- c) koppelingsreagens
- d) radicaal initiator



## Opgave 7 SABIC

De Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) werd halverwege de jaren 70 opgericht als onderdeel van het plan van Saoedi-Arabië om zijn economie te diversifiëren. Vandaag de dag is SABIC een wereldwijde chemiereus die jaarlijks 69 miljoen ton aan producten maakt.

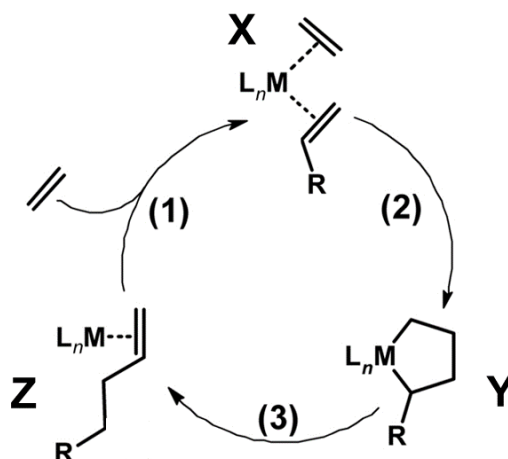
### Onderdeel A

SABIC's eigen unieke etheenoligomerisatietechnologie (oligomeren zijn polymeren gemaakt van een klein aantal monomeereenheden) maakt lineaire alfa-olefinen (1-alkenen), die worden gebruikt in talloze industriële toepassingen.

Lineaire alfa-olefinen worden gemaakt door katalytische oligomerisatie van etheen, wat resulteert in producten verschillende ketenlengtes. Verschillende katalysatoren kunnen verschillende spreidingen van producten opleveren.

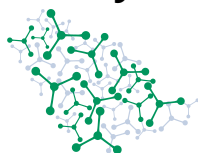
In de geometrische of Schulz-Flory verdeling (spreiding) is elke oligomeerfractie gerelateerd aan de vorige fractie door de vergelijking  $T_{n+1} = \alpha T_n$ , waar  $T_n$  de molaire hoeveelheid van het oligomeer voorstelt met  $n$  etheeneenheden, en  $\alpha$  een constante is die de waarschijnlijkheid op ketenvoortgang (propagatie) wordt genoemd. Het monomeer etheen maakt geen deel uit van de reeksen ( $n \geq 2$ ).

Eén katalytisch oligomerisatieproces kan worden beschreven met een relatief eenvoudig mechanisme:



Hoewel dit mechanisme geen klassieke kettingreactie is omdat het eindproduct niet binnen de cyclus wordt gemaakt, kan de gebruikelijke kinetische behandeling van kettingreacties erop worden toegepast. De drie getoonde processen (1-3) zijn allen stappen van de kettingpropagatie. R wordt met elke cyclus langer.





Alle drie de reacties zijn eerste orde reacties met betrekking tot de ketendragers. Gebruik voor etheen een onbekende orde  $\rho$ , die later wordt bepaald.

**7.1** **Noteer** de snelheidsvergelijkingen voor de reacties **1-3**. Gebruik  $k_1$ ,  $k_2$  en  $k_3$  voor de snelheidsconstanten. Deze constanten zijn onafhankelijk van de koolstofketenlengte. 1 pt

De ketenbeëindigingsstap (terminatie), waarbij de oligomeren worden gemaakt, is een reactie van de eerste orde die concurreert met reactie **1**.

**7.2** **Geef** i) de reactievergelijking en ii) de snelheidsvergelijking van de terminatie. Gebruik  $k_t$  voor de bijbehorende snelheidsconstante. 2 pt

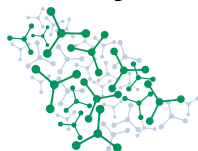
**7.3** **Bepaal** de waarde van  $\rho$  die ervoor zorgt dat het productmengsel van olefinen de vereiste verhouding van producten heeft volgens de Schulz-Flory verdeling als de reactie in een gesloten systeem verloopt. **Leid** voor dit geval een formule **af** die  $\alpha$  geeft als functie van de snelheidsconstanten. 4 pt

Aluminiumalkylen worden gebruikt als co-katalysatoren in het etheenoligomerisatieproces. Het bleek dat ze ook de Friedel-Crafts alkylering katalyseerden van de aromatische oplosmiddelen die werden gebruikt voor de oligomerisatie.

In een typische oligomerisatiereactie werd een gealkyleerde aromatische verbinding **Q** geïsoleerd uit het complexe reactiemengsel van etheenoligomerisatie in toluen als oplosmiddel. De gealkyleerde aromatische verbinding **Q** heeft de molecuulformule  $C_{11}H_{16}$  en het  $^1H$  NMR spectrum bevat de volgende pieken.

$^1H$  NMR van **Q**:  $\delta$  0,9 (t, 3H); 1,35 (m, 2H); 1,59 (m, 2H); 2,34 (s, 3H); 2,60 (t, 2H); 7,18 (d, 2H); 7,22 (d, 2H).

**7.4** **Teken** de structuurformule van **Q**. 3 pt

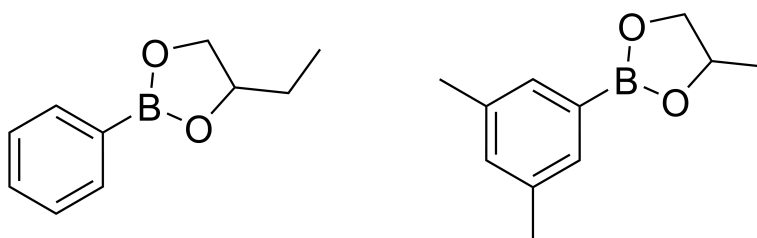


## Onderdeel B

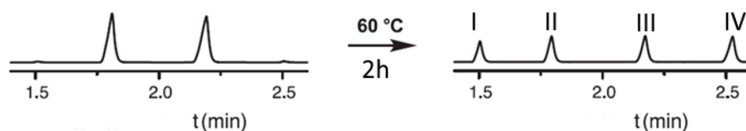
Vitrimeren zijn adaptieve polymeren met 'omkeerbare' (reversibele) covalente bindingen, die onder specifieke omstandigheden van vorm kunnen veranderen en zichzelf kunnen herstellen. Dit onderdeel ver- kent de principes van vitrimeerchemie, een belangrijk onderwerp in het polymeeronderzoek van SABIC.

Een recent opgehelderde snelle en reversibele reactie waarbij dioxaborolanen betrokken zijn, kan dienen als chemische achtergrond voor zo'n aanpasbaar polymeernetwerk.

De twee onderstaande dioxaborolanen werden bereid door de reactie van respectievelijk fenylboorzuur met butaan-1,2-diol en 3,5-dimethylfenylboorzuur met propaan-1,2-diol.



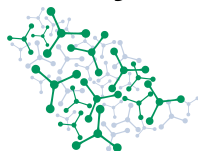
Ze nemen deel aan een model metathesereactie (uitwisselingsreactie). De twee zorgvuldig gezuiverde verbindingen werden gemengd in afwezigheid van een oplosmiddel waarbij het mengsel twee uur lang op 60 °C gehouden werd. Interessant genoeg vertoonden de gaschromatogrammen van het mengsel aan het begin en aan het einde van de incubatieperiode alleen de onderstaande pieken, met equimolaire hoeveelheden van de componenten. De pieken in dit systeem scheiden zich van elkaar op een manier die correleert met de molaire massa: verbindingen met een **lagere** massa komen **eerder** van de kolom af.



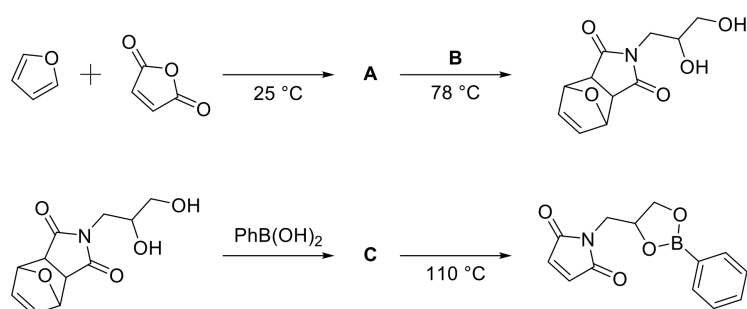
Er was geen katalysator, water, diol of zuur detecteerbaar in het mengsel.

**7.5 Teken** de structuurformules die horen bij de pieken I-IV in het chromatogram. 2 pt

Het koppelen van functionele eenheden aan een polymeerketen staat bekend als enten en de functi- onele eenheden worden entstoffen genoemd. In dit geval worden de dioxaborolaaneenheden aan de



polymeerketens gekoppeld door maleïmidegroepen. Dit proces is een radicaalreactie waar een maleïmidegroep gekoppeld wordt aan een polymeerketen aan een willekeurig koolstofatoom. Het onderstaande schema toont een flexibele syntheseroute naar de dioxaborolaan-maleïmide-entstof die in de vitrimeren wordt gebruikt.

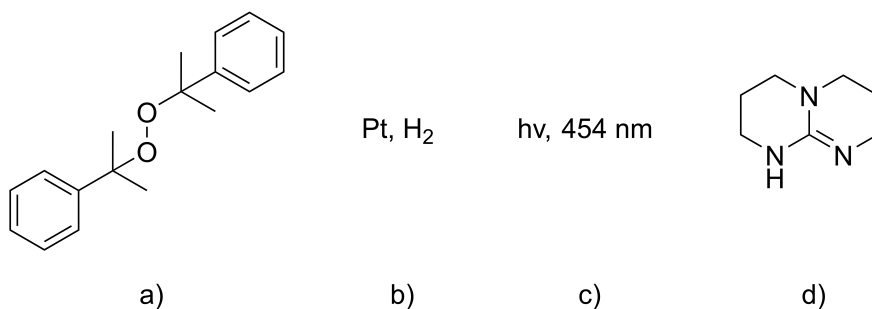


7.6 **Teken** de structuurformules van **A-C**.

3 pt

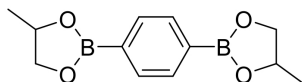
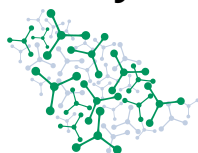
7.7 **Zet** een **vinkje** op het antwoordblad bij de/het reagens/reagentia en/of welke omstandigheid geschikt is/zijn voor het koppelen van de dioxaborolaan-maleïmide-eenheden aan **polyethyleen**.

1 pt



Het vitrimeer werd als volgt bereid:

- Polyethyleen wordt geënt met dioxaborolaan maleïmide. Ga ervan uit dat er geen nevenreacties plaatsvinden tussen het dioxaborolaan en de maleïmideverbindingen.
- De reagentia worden van de macromoleculen gescheiden.
- Propaandiol gefunctionaliseerd bis-dioxaborolaan (zie de volgende pagina) wordt toegevoegd om crosslinking mogelijk te maken.



- Het mengsel wordt voorzichtig verhit zodat de metathese (uitwisselingsreactie) kan plaatsvinden.

Om de mate van enting en crosslinking in het vitrimeer te bepalen, werd infraroodspectroscopie (IR) gebruikt bij kamertemperatuur. Bij deze temperatuur verloopt de metathese extreem langzaam. Ga uit van een homogeen vitrimeer.

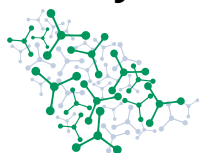
- Alle kleine moleculen worden van het polymeer gescheiden.
- Het IR-spectrum van een dunne polymeerfilm wordt gemeten.
- Het IR-spectrum bevat pieken die overeenkomen met specifieke functionele groepen.
- De wet van Lambert-Beer kan worden gebruikt om de concentratie van deze functionele groepen te bepalen.

De meegeleverde gegevenstabel geeft de golflengten, overeenkomstige molaire (gerelateerd aan de gespecificeerde functionele groepen) extinctiecoëfficiënten voor relevante karakteristieke pieken samen met de extinctiecoëfficiënten van het vitrimeermonster.

Golfgetal vibratie, met de aangegeven functionele groep	Molaire extinctiecoëfficiënt, $\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ )	Extinctie van het monster bij dit golfgetal, $E$
Imidegroep, band bij $1710 \text{ cm}^{-1}$	2,67	0,451
Monogesubstitueerde benzeenring, band bij $1600 \text{ cm}^{-1}$	0,28	0,022
Digesubstitueerde benzeenring, band bij $1520 \text{ cm}^{-1}$	0,68	0,042
$\text{CH}_2$ groepen van polyethyleen, band bij $1470 \text{ cm}^{-1}$	0,021	0,904

**7.8** **Bereken** de entdichtheid ( $X_g$ ) van polyethyleen op basis van de metingen. Dit is de verhouding tussen de geënte groepen en de ethyleeneenheden. 3 pt

**7.9** **Bereken** het percentage van de geënte groepen die geen deel uitmaken van een crosslink ( $p_{nc}$ ). 4 pt

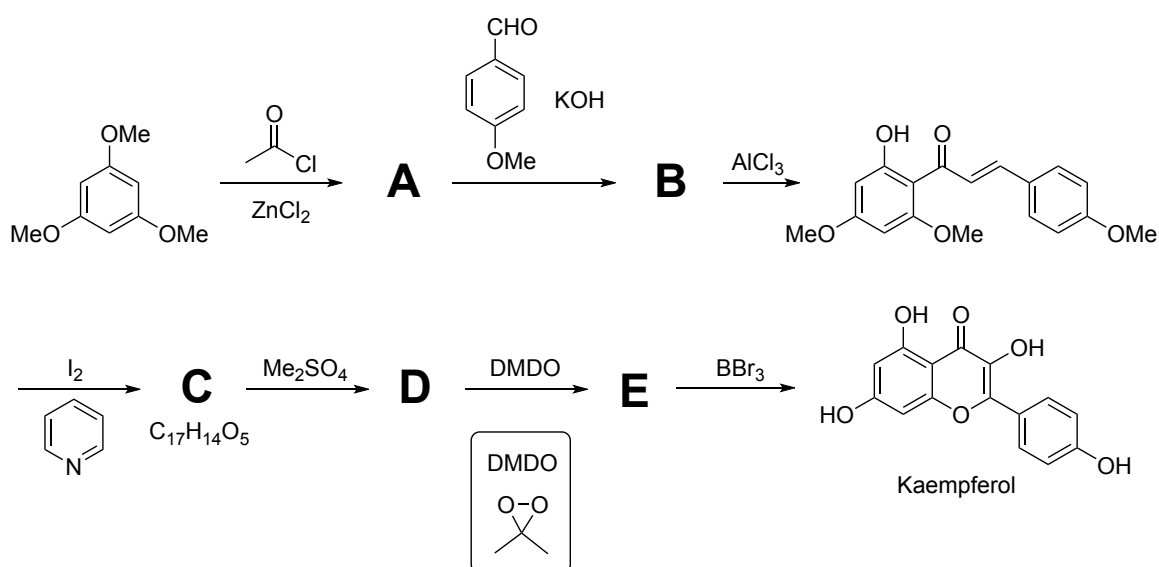


## Opgave 8 Saffloer

In de Saoedische cultuur is een drankje gemaakt van saffloer een traditioneel geneesmiddel dat wordt gebruikt vanwege zijn kalmerend effect.

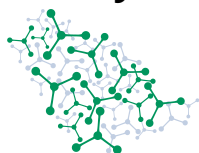


Een ingrediënt met gezondheidsvoordelen is kaempferol. Onderstaand schema toont de totaalsynthese ervan.



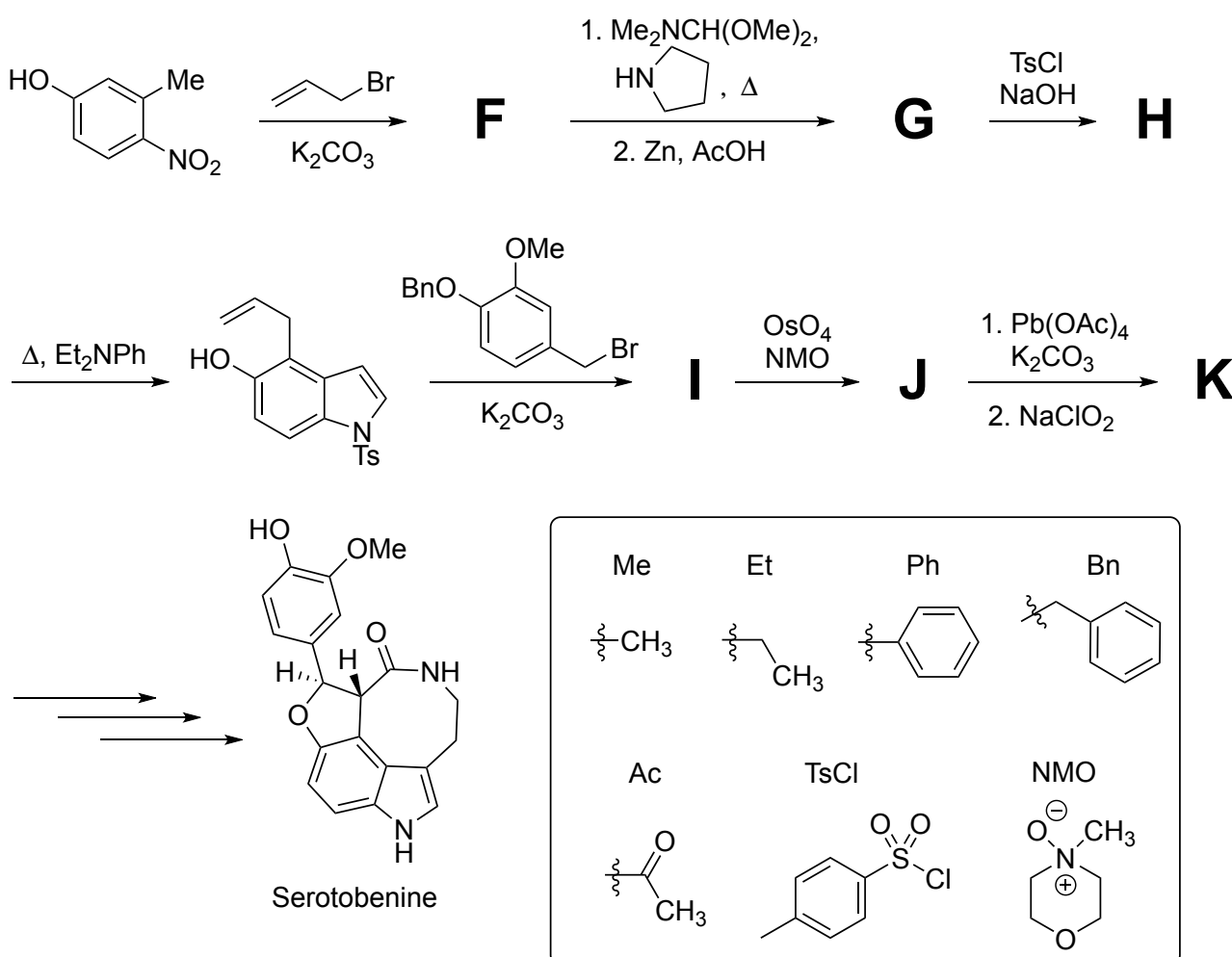
Hints:

- **C** is een tricyclisch systeem. Het heeft ook hetzelfde aantal hydroxylgroepen als de verbinding waaruit het gevormd is.
- De stap van **C** naar **D** is nodig om ongewenste reactiviteit met DMDO te vermijden.
- DMDO is een hydroxylerende stof.

8.1. **Teken** de structuurformules van verbindingen **A-E**.

15 pt

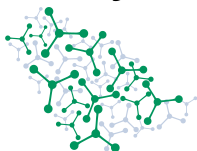
Een unieke pentacyclische indoolalkaloïde, serotobanine (uit saffloer), heeft antimicrobiële eigenschappen. De totaalsynthese wordt hieronder weergegeven:



Hints:

- **G** is een bicyclische verbinding waarvan één van de ringen heterocyclisch is.
- **H** isomeriseert bij verhitting in aanwezigheid van de aminebase.
- **K** is een product van een splitsingsoxidatie van de nieuwgevormde functionele groep in **J**. **K** heeft een  $^1\text{H}$  NMR-sigitaal bij 12 ppm.

## Theory



56<sup>th</sup> IChO International  
Chemistry Olympiad  
Saudi Arabia 2024

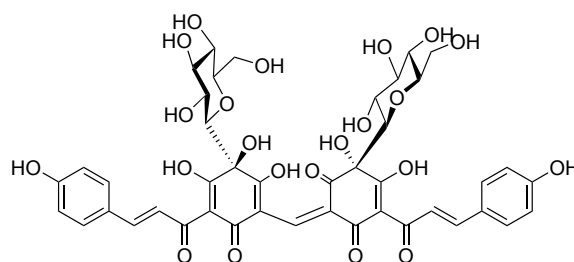
# Q8-3

Dutch (Netherlands)

8.2. **Teken** de structuurformules van verbindingen **F-K**.

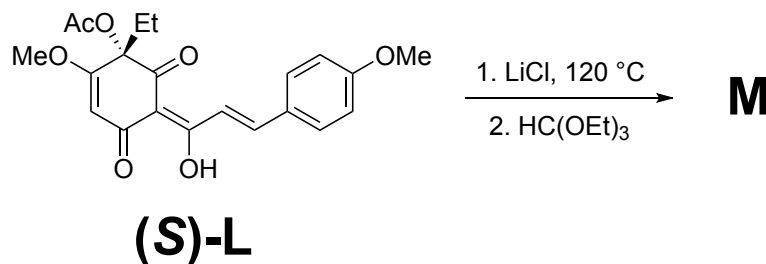
18 pt

Carthamine geeft saffloer zijn rode kleur.



Carthamin

Bij de totaalsynthese van carthamine werden synthesestappen getest op een modelsubstraat **L**. Merk op dat **M** lijkt op de basisstructuur van carthamine.



8.3. **Teken** de structuurformule van verbinding **M** inclusief de stereochemie. (Hint: In methanol- $d_4$  heeft **L** 11 en **M** 10 verschillende proton-signalen in hun  $^1\text{H}$  NMR spectrum).

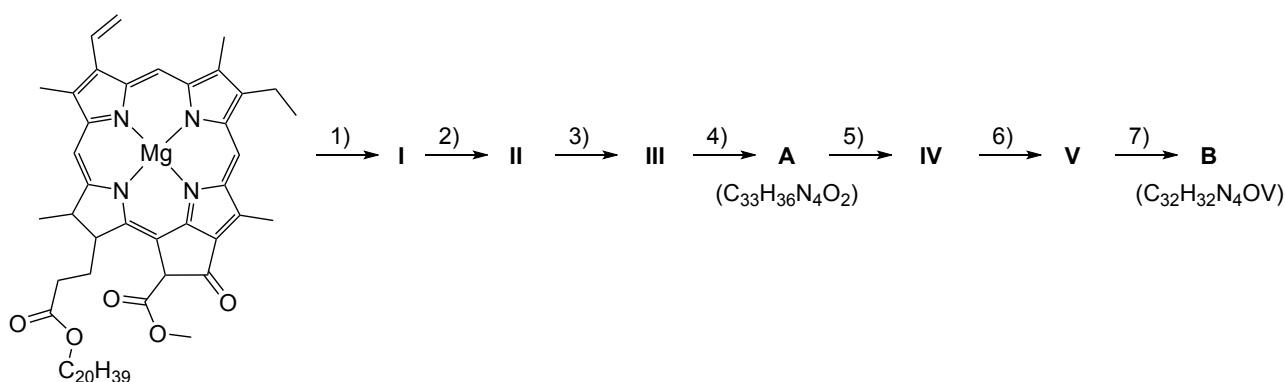


## Opgave 9 Porphyrinecomplexen

### Onderdeel A. Metalen in aardolie

Aardolie uit Saoedi-Arabië, bestaande uit voornamelijk koolwaterstoffen, bevat elementen zoals vanadium aanwezig in porfyrienecomplexen. Dit wijst op een biologische oorsprong.

Vanadiumcomplex **B** wordt vermoedelijk in aardolie gevormd uit chlorofyl volgens het volgende schema:



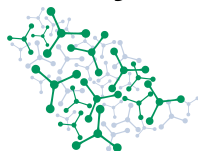
Stap	Naam
1)	Demetallisatie
2)	Hydrolyse
3)	Decarbomethoxylering
4)	Reductie
5)	Aromatisering
6)	Decarboxylering
7)	Chelatie van een metaal

**9.1** **Ken** de molecuulformules **a-e** (gegeven op het antwoordblad) **toe** aan de tussenproducten **I-V**. 4.0 pt

**9.2** **Teken** de structuurformules van intermediair **A** en van het vanadiumcomplex **B** met behulp van het vooraf getekende skelet van porfyriene. (Als je een nieuw skelet nodig hebt om je structuur/structuren te tekenen, vraag dat aan de toezichhouder.) 7.0 pt

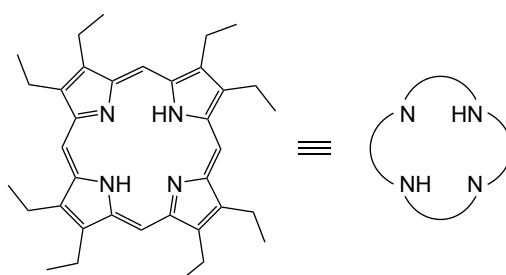
**9.3** **Geef aan** wat de oxidatietoestand van vanadium in **B** is. 1.0 pt



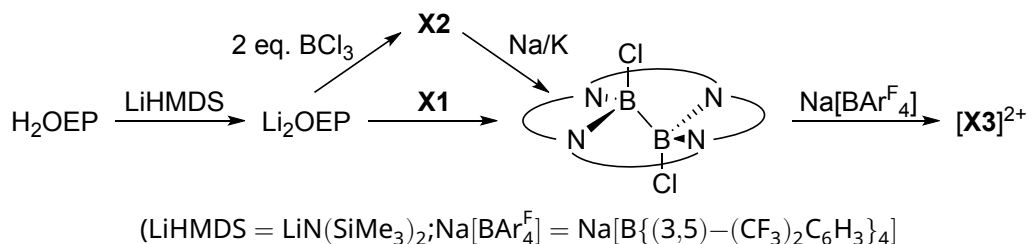


### Onderdeel B. Niet-metaalcomplexen van porfyrienen

Van porfyrienen is bekend dat ze chelaatachtige complexen vormen; niet alleen met metalen maar, ook met sommige niet-metalen (bijvoorbeeld met boor en fosfor). Octaëthylporfyriene ( $H_2OEP$ ) wordt vaak gebruikt om natuurlijke porfyrienen na te bootsen en porfyrienecomplexen te bestuderen. Het heeft de structuur die hieronder is weergegeven:

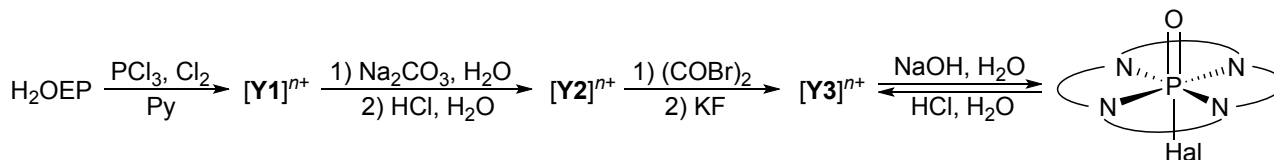
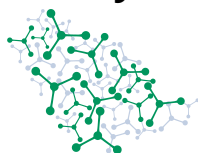


Om het tweewaardig positief geladen, vlakke boorporfyriene complex  $[X3]^{2+}$  te maken kan  $BCl_3$ , of een andere verbinding bestaande uit twee elementsoorten,  $X1$ , gebruikt worden als beginstof:



**9.4** **Teken** de structuurformules van  $X1$ , het intermediair complex  $X2$  en het product  $[X3]^{2+}$ . 3.0 pt

Fosfor vormt de kationische porfyriene complexen  $[Y1]^{n+}$ ,  $[Y2]^{n+}$  en  $[Y3]^{n+}$ . Het complex  $[Y3]^{n+}$  heeft één symmetrievlak minder dan  $[Y1]^{n+}$  en  $[Y2]^{n+}$  (ethylsubstituenten in het OEP-ligand mag je negeren wanneer je kijkt of de verbinding symmetrisch is). Pyridine (Py) wordt hier gebruikt als basisch oplosmiddel, "Hal" is een halogeen: F, Cl of Br:



- 9.5** **Geef** het volgende **aan**: a) de lading " $n+$ " van de fosforporfyriecomplexen; 2.0 pt  
b) het aantal symmetrievlakken  $N(\sigma)$  dat complex  $[\text{Y1}]^{n+}$  bevat.

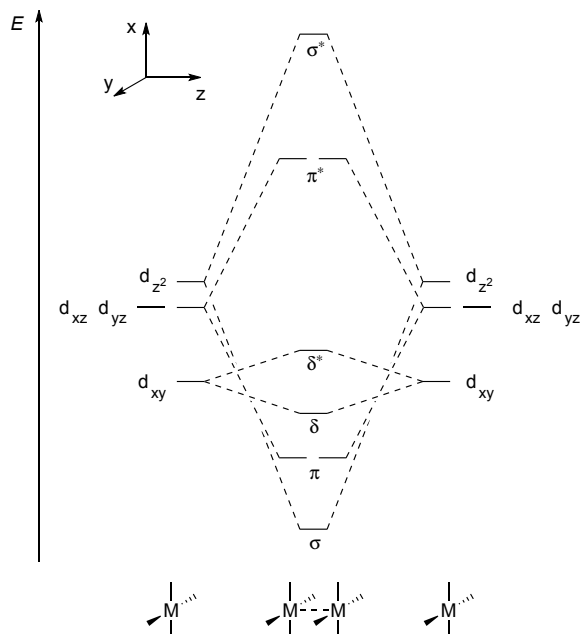
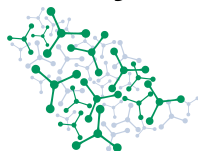
- 9.6** **Teken** de structuurformules van  $[\text{Y1}]^{n+}$ ,  $[\text{Y2}]^{n+}$  en  $[\text{Y3}]^{n+}$ . 4.0 pt

### Onderdeel C. Porfyriene sandwiches

Porfyriene sandwich-type complexen worden gevormd wanneer er verschillende porfyrieringen ten opzichte van elkaar uitgelijnd zijn. Voorbeelden hiervan zijn  $\text{Zr}(\text{OEP})_2$ ,  $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$  die elk minstens 3 symmetrievlakken hebben. Merk op dat de grootte van de opening in het OEP-ligand ca. 4,0 Å is en de gemiddelde metaal-N afstanden in deze complexen 2,4; 2,5 respectievelijk 2,3 Å zijn.

- 9.7** **Geef** voor ieder van de complexen  $\text{Zr}(\text{OEP})_2$ ,  $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$  en  $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$  één 3.0 pt  
mogelijke structuur. Je mag de OEP-ligand vereenvoudigd weergeven.

Een ander type porfyriene sandwich-type complex bestaat uit metaal-porfyriene dimeren met enkelvoudige of meervoudige metaal-metaal bindingen.  $[\text{Ru}(\text{OEP})_2]$  heeft bijvoorbeeld een dubbele Ru-Ru binding (als we alleen d-elektronen beschouwen). Op de volgende pagina zie je het molecuulorbitaaldiagram voor een 'eclipsed' dimeer van het type  $[\text{M}(\text{porphyrin})_2]$  (de interactie tussen  $d_{x^2-y^2}$  is buiten beschouwing gelaten omdat deze orbitalen hoog in energie liggen):



9.8 **Teken** de  $\sigma$  ( $d_{z^2} + d_{z^2}$ ),  $\pi$  ( $d_{xz} + d_{xz}$ ),  $\pi$  ( $d_{yz} + d_{yz}$ ), en  $\delta$  ( $d_{xy} + d_{xy}$ ) bindende orbitalen volgens het opgegeven coördinatensysteem. 4.0 pt

9.9 **Bereken** de metaal-metaalbindingsorde in de volgende complexen in de 'eclipsed' conformatie:  $[\text{Mo}(\text{OEP})_2]$ ,  $[\text{Ir}(\text{OEP})_2]$ ,  $[\text{Re}(\text{OEP})_2]^+$ . 3.0 pt

De 'eclipsed' conformatie heeft over het algemeen de voorkeur bij metaal-porphyrinedimeren met 7, 8 en 9 d-elektronen. In de andere gevallen zijn deze complexen stabiel in een 'staggered' conformatie, waarbij de porfyrineringen een hoek van  $45^\circ$  met elkaar maken.

9.10 **Selecteer** hoe de splitsing (d.w.z. de energie tussen antibindende en bindende orbitalen) verandert voor elk type orbitaalinteractie tijdens de omzetting van de 'eclipsed' conformatie naar de 'staggered' conformatie: 4.0 pt

- neemt toe;
- verandert niet;
- neemt af (en wordt niet nul);
- wordt nul.