

**Tentamen i Kemi för K1 och Bt1 (KOO041) samt Kf1 (KOO081, även med tillval biokemi KKB045) tisdag 100309 08.30-13.30 (5 timmar)**

**Examinator:** Lars Öhrström tel. 2871

**Hjälpmedel:** Egna skrivdon och kalkylator, valfri upplaga av: P. Atkins, L. Jones, *Chemical Principles*, Freeman&Co, G. Solomons, C. Fryhle, *Organic Chemistry*, Wiley, J. Clayden et al., *Organic Chemistry*, Oxford UP, C. K. Mathews, et al., *Biochemistry*, Addison-Wesley-Longman, C. M. Dobson, et al., *Foundations of Chemical Biology*, Oxford UP, ordbok, lexikon (ej uppslagsbok) samt anteckningar och bokmärken i dessa böcker.

**Skrivningen omfattar 96 poäng** med 12 poäng per uppgift. 48 poäng fordras för betyg 3, 63-84 betyg 4, över 84 för betyg 5. Bonuspoäng för labbar, duggor m.m. under läsåret 2008-2009 adderas till resultatet. Får man 47 tentamenspoäng eller färre får maximalt 15 bonuspoäng användas.

Alla svar och uppställda ekvationer skall motiveras och gjorda approximationer kontrolleras. När du tar faktauppgifter från kursböckerna, **ange då bok och sida** där du hämtat data.

Notera att vissa tal är av "öppen" karaktär och testar förmågan att föra kemiska resonemang. Således kan även lösningar som avviker från dem som senare ges ge många eller t.o.m. full poäng!

**OBS! Bt, K och Kf med tillval biokemi måste göra biokemialternativet på fråga 6.**

\* \* \* Uppgifterna är inte ordnade i svårighetsordning! \* \* \*

1. Apparater för egenkolsyrat vatten är populära men detta vatten blir surare än vanligt mineralvatten som innehåller ganska höga koncentrationer av vätekarbonatjoner.

a) Förklara!

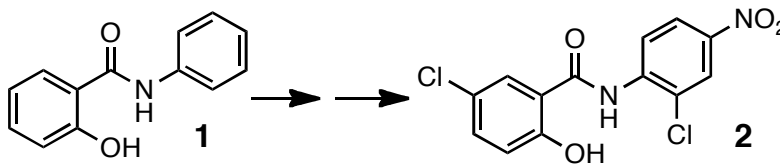
b) I vatten har reaktionen  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$  jämviktskonstanten  $K_{hyd} = 1.70 \cdot 10^{-3}$ . Vad blir pH om  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$  bestäms direkt av trycket 4 atm  $\text{CO}_2(\text{g})$  från en koldioxidpatron?

c) Ett anonymt mineralvatten innehåller 13 mg  $\text{HCO}_3^-/\text{dm}^3$ . Med  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$  som ovan vad blir pH?

d) Rita en mekanism (böjda pilar) för reaktionen mellan koldioxid och vatten.

2. Niklosamid, **2** (Yomesan® Bayer)

är ett läkemedel mot inälvsmask. Det syntetiseras från salicylanilid, **1**, genom elektrofilyt aromatisk substitution i två steg.



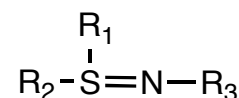
a) Vilka reagens behövs?

b) I vilken ordning ska man utföra reaktionerna för att få optimalt utbyte?

c) Rita strukturerna för de olika mellanprodukterna i den ordning de bildas.

d) Vilken isomer kommer att vara den huvudsakliga biprodukten enligt din föreslagna syntesväg?

3. Korsbundna proteiner ger stabilitet till våra vävnader, och förra året upptäcktes en ny sådan kemisk länk i kollagen, sulfilimidbindningen, se bild.



a) Vilken är 3D geometrin runt S respektive N i molekylerna till höger?

b) Om  $R_1$ ,  $R_2$  och  $R_3$  är olika, kan då stereoisomerer bildas av denna molekyl och i så fall vilka?

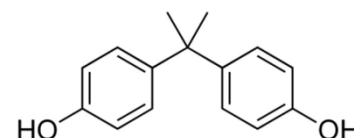
c) Det är inte klarlagt exakt hur bindningen uppkommer men man tror att en tioeter (RSR) reagerar med en amin med hjälp av ytterligare ett ämne och ett enzym. Är detta en  $S_N2$  reaktion, en oxidation eller en reduktion? Visa med formler.

4. "Vätgasekonomin", där  $H_2$  används som energibärare, är ett framtidsscenario för ett hållbart samhälle, som dock förutom tekniska frågor har bilderna från Hindenburgkatastrofen 1937, och den rykte som detta gett vätgas, att kämpa mot.

- Hindenburgs* silverglänsande yta bestod delvis av järnoxid ( $Fe_2O_3$ ) och aluminiumpulver. Förklara hur detta förvärrat katastrofen efter att en initial antändning. (En av många teorier.)
- Den silverglänsande färgen var till för att reflektera solljuset och hindra att gassäckarna inuti den stela konstruktionen värmdes upp för mycket. Varför var detta viktigt?
- Hindenburg* byggdes ursprungligen för He som lyftgas, men när den konverterades till  $H_2$  kunde man öka nyttolasten, varför?
- Kontroll av luftskeppens vikt och lyftförmåga under färden var en kritisk parameter och typen av motorer avgörande. Beskriv effekten på skeppets vikt och lyftförmåga som funktion av tid, dels för bensinmotorer, dels för vätgasmotorer drivna av vätgas från skeppets gassäckar.

5. Bisfenol A (BPA) är en viktig, industrikemikalie som är råvara för många plaster. Den misstänks dock vara hormonstörande

a) BPA tillverkas genom att aceton och fenol får reagera med  $H^+$  som katalysator. Teckna en balanserad reaktionsformel då BPA och vatten bildas ur dessa reaktanter.



b) Är fenol och BPA fasta eller flytande vid  $25^\circ C$ ?

c) Är reaktionen då BPA bildas från aceton och fenol spontan vid standardtillstånd och  $25^\circ C$ ?

Tabellen ger de termodynamiska data som inte återfinns i kurslitteraturen.

	$\Delta H_{fus}^\circ (kJmol^{-1})$	$\Delta S_{fus}^\circ (JK^{-1}mol^{-1})$	$\Delta H_f^\circ (kJmol^{-1})$	$S_m^\circ (JK^{-1}mol^{-1})$
Bisfenol A	30.1	69.6	-368.8	287.7
Fenol	68.7	219		

**6 BIOKEMI KOO041 och KKB045.** Enzymet alkoholdehydrogenas (ADH) katalyserar i kroppen reaktionen där etanol omvandlas till acetaldehyd (etanal). Kring det aktiva sätet finns följande aminosyror, His-67, Cys-174, Cys-46, Ser-48, His-51, Ile-269, Val-292, Ala-317, and Phe-319 samt en  $Zn^{2+}$  jon.

- Vad står siffrorna för som ges efter aminosyraförkortningen? (T.ex. His-67)
- Reaktionen initieras genom att alkoholen binder till  $Zn^{2+}$  jonen. Klassificera dessa två komponenter som av Lewisyra och Lewisbas.
- Det behövs ytterligare en komponent för att få reaktionen att fungera. Vilken *typ* av "reagens" (inte exakt vilken molekyl) är detta?
- Vilka av aminosyror som kring det aktiva sätet har sidogrupper (R) som kan binda till  $Zn^{2+}$ ?
- Vid t.ex. ölbrygning så använder jästen samma enzym men reaktionen går nu åt andra hållet. Hur är detta möjligt?

**6 EJ BIOKEMI endast för Kf utan biokemi.** Den tyske kemisten Uwe Spectrum jämför UV-spektra av bensoesyra i vatten och hexan. Eftersom han inte bara är flitigt, utan också noggrann, utför han mätningarna också vid två olika koncentrationer,  $10^{-3}$  och  $10^{-6}$  M. Till sin förvåning finner han att UV spektra inte är identiska vid samma koncentrationer i olika lösningsmedel, och det skiljer sig också åt vid olika koncentrationer i samma lösningsmedel! Bensoesyra har  $pK_a = 4.2$  och en dimeriseringskonstant  $K_D = 1.6 \cdot 10^4$  i hexan. Man kan anta att dimeren enbart existerar i hexan, att inga joner kan finnas i hexanlösningen och att de tre specierna bensoesyra, bensoesyrens anjon och  $(bensoesyra)_2$  alla har sinsemellan olika UV spektra.

- Beräkna vilket molekyl eller jon som bör ha högst koncentration i de fyra olika lösningarna.
- Bensoesyrens dimer uppstår pga intermolekylära krafter, rita en rimlig struktur och förklara.
- Varför bildas denna dimer i hexan men inte i vatten?

7. Nedan finner du simulerade data från reaktionen mellan NaI (0.4 M) löst i i cyklohexanon och 3-hexylklorid (0.4 M) som ger produkten X.

a) Avgör med hjälp av dessa data vilken typ av reaktion detta är.

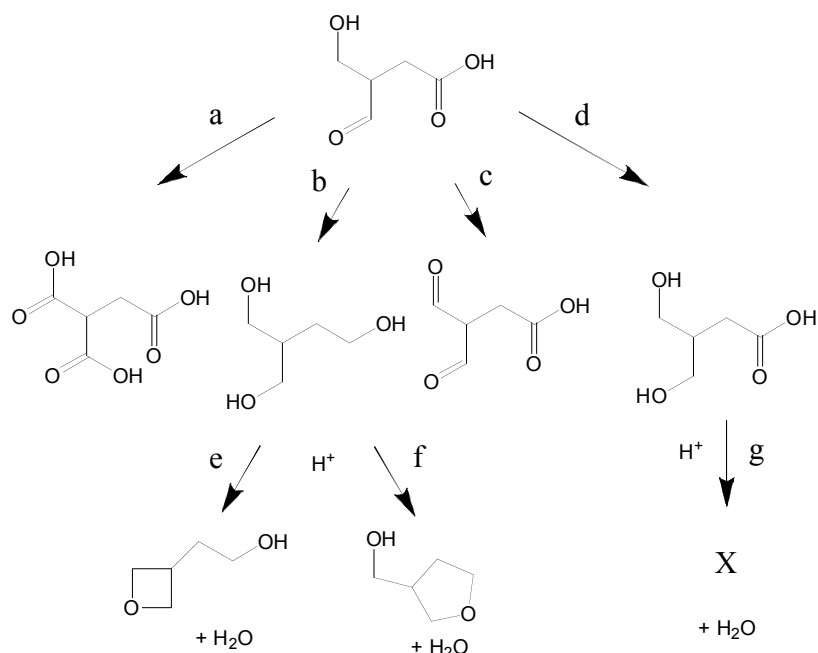
b) Rita en mekanism för reaktionen och bestäm vad X är.

c) Vi gör om reaktionen tillsätter också nu cyanidjoner (vid tiden  $t=0$ ) som reagerar med X och ger den nya produkten Y. Vad är Y?

d) Reaktionen mellan  $\text{CN}^-$  och X är mycket snabb och irreversibel. Skissera hur koncentrationerna av hexylklorid, X och Y bör variera med tiden.

tid (min)	[hexylklorid] (mM)	tid (min)	[hexylklorid] (mM)
0	400	40	151
10	283	50	131
20	219	60	116
30	179	70	104

8. Molekylen nedan i mitten är startmaterial för en rad nya molekyler.



a) Vilka funktionella grupper har startmaterialet?

b) Vilka reagens ska användas för att utföra reaktionerna a, b, c och d?

c) Produkten i b cykliseras under avspaltning av vatten när den värms med en stark syra. Vilken av e och f är den troligaste reaktionsvägen, och vilken slags reaktion är det fråga om?

d) Rita strukturen för den produkt X som bildas i g, och föreslå en mekanism för dess bildning.

## Lösningförslag

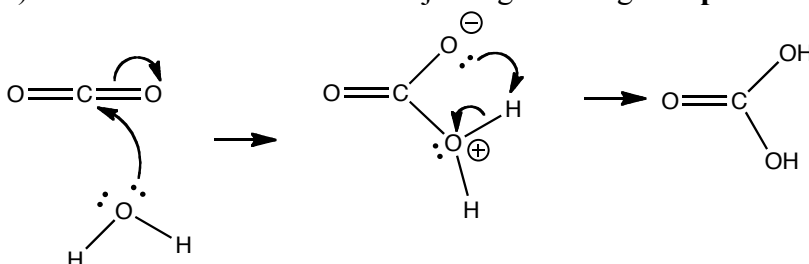
1.

a) Syran uppstår genom reaktionen  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ . Vätekarbonatjonen är en bas och neutraliserar syran, en syra-bas buffert finns alltså i lösningen. **3p**

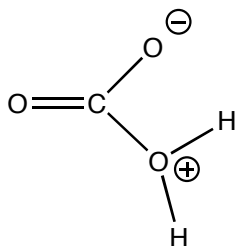
b)  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$  bestäms av med Henrys lag med konstant från tabell 8.5 i A&J (även om T är 298 för detta värde) och ger  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 4 \cdot 2.3 \cdot 10^{-2} = 9.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ . Eftersom vi har ett stort förråd av koldioxid blir det ingen kopplad jämvikt. Hydratiseringsjämvikten ger sedan direkt  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 9.2 \cdot 10^{-2} \cdot 1.70 \cdot 10^{-3} = 1.56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ , och en enkel syra-bas jämvikt (Tabel 10.9) ger  $[\text{H}^+] = (2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 4.3 \cdot 10^{-7})^{1/2} = 8.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  vilket ger  $\text{pH} = 5.1$ . (Värmlands Folkblad anger 2009-09-11 i artikeln *Kolsyrat farligt för tänderna* ett uppmätt värde för "Soda Stream med kranvatten" till  $\text{pH} = 4.6$ ) **3p**

c) Här har vi initialhalter av syra och bas i ett syra-bas par och kan stoppa in direkt i Henderson-Hasselbalch ekvationen:  $\text{pH} = 6.37 + \log([\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3])$ , vi behöver bara räkna ut koncentrationen  $\text{HCO}_3^-$  först.  $[\text{HCO}_3^-] = 13 \cdot 10^{-3} / (1 + 12 + 3 \cdot 16) = 2.13 \cdot 10^{-4}$  vilket ger  $\text{pH} = 6.37 + \log(2.13 \cdot 10^{-4} / 1.56 \cdot 10^{-4}) = 6.5$ . Full poäng även om en felaktig startkonc. syra från (b) använts. **3p**

d) Pentavalenta kol och karbokationer ger avdrag -2. **3p**



Observera att kolsyra *inte* ser ut såhär: (kommer man hit blir det 1 poäng).

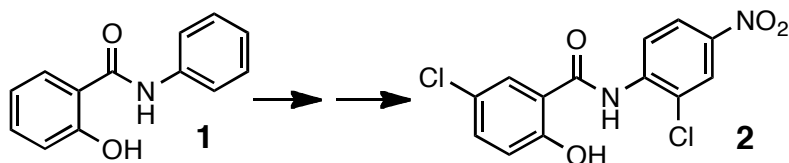


och att mekanismen på s. 399 i A&J är fel eftersom ett pentavalent kol genereras.

2.

a,b) först  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ , sedan  $\text{Cl}_2$

c) Substitutionen sker först med  $-\text{NO}_2$  *para* till  $-\text{NHR}$ , därefter med  $-\text{Cl}$  *para* till  $-\text{OH}$  och sist med  $-\text{Cl}$  *orto* till  $-\text{NHR}$ .



Substitutionsordning: 2 3 1

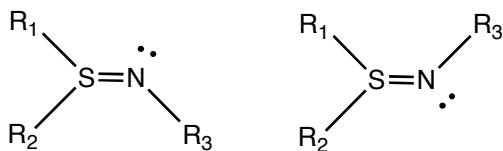
d)  $-\text{Cl}$  *orto* till  $-\text{OH}$  istället för *orto* till  $-\text{NHR}$ .

3.

a) Lewisstrukturerna som är givna saknar fria elektronpar. Det kan man enklast se genom att oktettregeln inte är uppfylld på kväve. Det finns olika sätt att komma fram till att det fattas ett par också på S. Enklast är att konstatera att R-grupperna är neutrala och laddningen på svavel blir 6-4 =

+2 som strukturen är ritad, alltså behövs två e<sup>-</sup> till. Om man inte ”vågar” sätta dit de saknade elektronparen på S och N kan man ersätta de tre R-grupperna med den enklast möjliga, dvs CH<sub>3</sub> (eller t.o.m. H) och räkna elektroner och göra en lewisstruktur enligt de vanliga reglerna. Kring S blir det en trigonal pyramid (tre bindningar + ett fritt elektronpar) och kring N en böjd geometri (två bindningar + ett fritt elektronpar). **4p**

b) Det blir två stereoisomerer: (Obs. börjar man flytta runt R-grupperna är det inte längre stereoisomerer.)



Det kan även bildas optiska isomerer av dessa, men dessa krävs ej för full poäng. **4p**

c)  $R_2S + RNH_2 \rightarrow R_2S=NR + 2H^+ + 2e^-$ , det måste alltså vara en oxidation. **4p**

#### 4.

a) Enligt tabell 2B s. A18 i A&J är Fe ( $Fe^{3+}/Fe$ :  $E^\circ - 0.04$  V) ädlare än Al ( $Al^{3+}/Al$ :  $E^\circ - 1.66$  V) man kan därför misstänka en redoxreaktion. Vi undersöker närmare med mer termodynamiska data:  $\Delta H_f^\circ$  för  $Fe_2O_3$  är enl. Tabell 2A i Appendix A&J  $-824.2$  kJ/mol och i samma tabell hittar vi också  $Al_2O_3$  med  $\Delta H_f^\circ$  på  $-1675.7$  kJ/mol. Reaktionen  $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$  får alltså  $\Delta H_r = -1675.7 - (-824.2) = -851.5$  kJ/mol, det blir alltså mycket varmt, tillräckligt för att smälta järnet (denna reaktion kalas för en ”termit” och kan t.ex. användas för att ”svetsa” järnvägsräls). Som teori för Hindenburgkatastrofen är det väl lite tunt, men det är klart att ytskiktets sammansättning gjorde inte saken bättre.

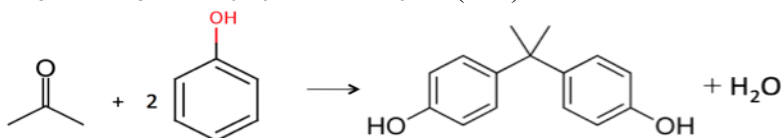
b) Enligt allmänna gaslagen ökar uppvärmd gas i volym och både gassäckarnas material och skrovets bärande delar skulle kunna påverkas negativt av svällande gassäckar.

c) Också enligt allmänna gaslagen blir gasdensiteten  $= m_{gas} \cdot P/RT$ , och ju lägre molmassa desto lägre densitet och högre lyftkraft. H<sub>2</sub> har molmassan 2 g/mol och He 4 g/mol. USA vägrade sälja helium till Nazityskland, därav konstruktionsändringen. Däremot var inte detta ett led i ett handelsembargo mot Tyskland, utan berodde på att inrikesminister Harold Ickes vägrade skriva på exportlicensen, mot president Roosevelt och övriga regeringens vilja.

d) Bensin eller diesel måste tas ombord vid start, men förbrukas under gång, vilket ökar skeppets lyftkraft under resan. Vätgas som tas från gassäckarna minskar å andra sidan skeppets lyftkraft under resan.

#### 5.

a) Aceton + 2 Fenol  $\rightarrow$  BPA + H<sub>2</sub>O



b)  $T_m = \Delta H_{fus}^\circ / \Delta S_{fus}^\circ$  som ger följande resultat (mha Tabell)

	$\Delta H_{fus}^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{fus}^\circ$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$T_m$ (K)
Bisfenol A	30.1	69.6	$30100/69.6 = 432$ K
Fenol	68.7	219	$68700/219 = 314$ K

Alltså är både BPA och fenol i fast form vid 298K.

c) Mha Appendix 2 i AJ fås följande fullständiga tabell vid 25°C

	$\Delta H_f^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$S_m^\circ$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
Bisfenol A (s)	-368.8	287.7
Fenol (s)	-164.6	144
Aceton (l)	-248.1	200
H <sub>2</sub> O (l)	-285.83	69.91

Reaktionentalpin vid standardtillstånd och 25°C blir (enligt reaktionsformeln i a)

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{BPA}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta H_f^\circ(\text{aceton}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{fenol})] =$$

$$= -368.8 + (-285.83) - [-248.1 + 2 \cdot (-164.6)] = -77.33 \text{ kJ/mol}$$

Reaktionsentropin blir

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ(\text{BPA}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [S_m^\circ(\text{aceton}) + 2 \cdot S_m^\circ(\text{fenol})] =$$

$$= 287.7 + 69.91 - [200 + 2 \cdot 144] = -130.39 \text{ JK}^{-1}/\text{mol}$$

Då blir  $\Delta G_r^\circ$  (vid 298K)

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = -77300 - 298 \cdot [-130.39] = -38440 \text{ kJ/mol} < 0$$

dvs bildningen av BPA är spontan.

## 6.

a) Sifforna är ordningen av aminosyror i primärstrukturen.

b) Zn<sup>2+</sup> jonen gillar elektroner och är en Lewisyra medan alkoholen har fria elektronpar som kan doneras och blir en Lewisbas.

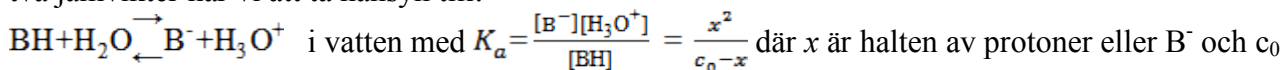
c) Alkohol till aldehyd är en oxidationsreaktion och alltså behövs ett oxidationsreagens. I detta fall NAD<sup>+</sup>, nikotinamid-adenin-dinukleotid.

d) Det behövs fria elektronpar på R, i tabell 19.4 i A&J finner vi att *his* (på N), *cys* (på S) och *ser* (på O) uppfyller detta krav.

e) Enzymet är bara en katalysator och fungerar ofta lika bra åt båda håll. Vilket håll reaktionen går beror på koncentrationer av startmaterial och produkter.

## 6 (Kf utan biokemi)

a) Innan vi räknar bör vi tänka efter vad som händer i de två olika lösningsmedlen? I vatten protolyseras bensoesyra (BH) till sin anjon (B<sup>-</sup>) och protoner (den är en svag syra). Hur stor dissociationsgraden blir beror på totalkoncentrationen. Ju mindre bensoesyra vi löser desto mer dissocierar den. I hexan så är inte längre BH en syra (den avger inte protoner) men däremot kommer den att dimerisera till (BH)<sub>2</sub>. Graden av dimerisering ökar ju högre totalhalt BH vi löser. Följande två jämvikter har vi att ta hänsyn till:



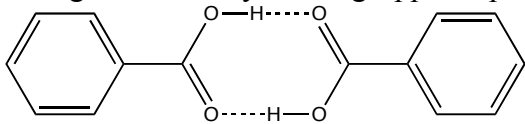
är utgångshalten. Löses denna andragradsekvation för  $c_0 = 10^{-3}$  och  $10^{-6}$  M fås  $x = 2.2 \cdot 10^{-4}$  respektive  $9.8 \cdot 10^{-7}$  M, dvs. syran är dissocierad till 22 % vid den höga koncentrationen och 98 % vid den låga.

I hexan ställer sig jämvikten  $2\text{BH} \rightleftharpoons (\text{BH})_2$  in med jämviktskonstanten  $K_D = \frac{[(\text{BH})_2]}{[\text{BH}]^2} = \frac{x}{(c_0 - 2x)^2}$  där nu  $x$  står för halten av dimer vid jämvikt. Om denna andragradsekvation löses för  $c_0 = 10^{-3}$  och  $10^{-6}$  M

fås  $x = 4.2 \cdot 10^{-4}$  respektive  $1.5 \cdot 10^{-8}$  M, dvs. 84 % föreligger som dimer vid den höga koncentrationen och endast 3 % vid den låga.

Svar: I vatten dominerar syraformen (BH) vid 1 mM och basformen ( $B^-$ ) vid 1  $\mu$ M. I hexan så föreligger benoesyra i huvudsak som dimer vid 1 mM och som monomer vid 1  $\mu$ M.

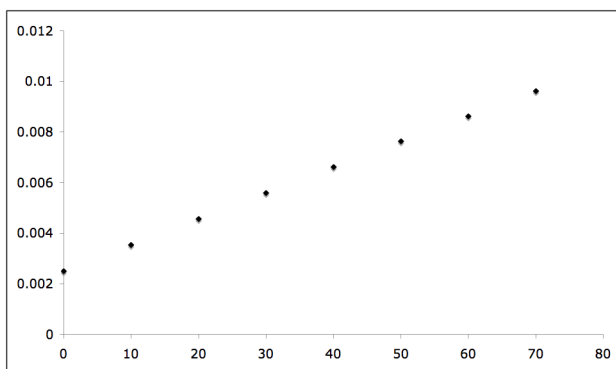
b) Dimer (se struktur nedan) bildas i hexan eftersom benoesyran har behov av att vätebinda och kan "gömma" de hydrofila grupperna på detta sätt.



c) I vatten bildas inte dimeren eftersom behovet av vätebindning tillgodoses av vattnet som ju har mycket högre koncentration (55 M) än benoesyran.

## 7.

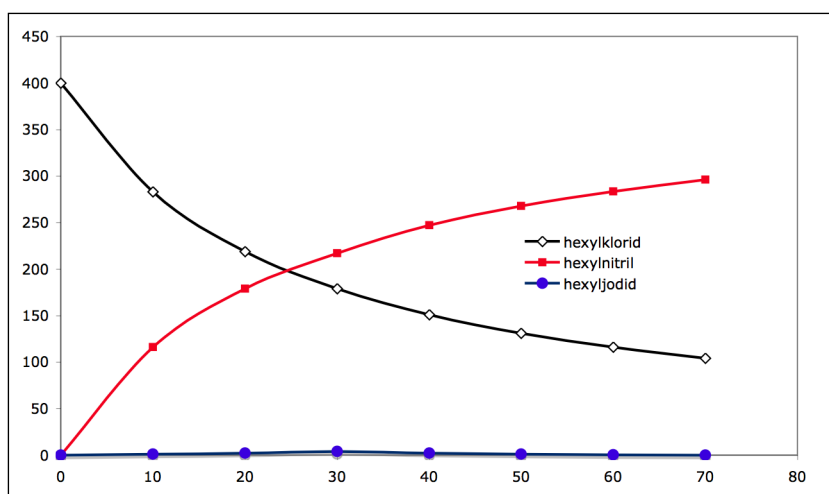
a) Vi kan direkt se att det inte är en  $S_N1$  reaktion eftersom halveringstiden inte är konstant. Plottar vi istället  $1/[\text{hexylklorid}]$  mot  $t$  får vi en rät linje vilket indikerar en 2:a ordningens reaktion och alltså en  $S_N2$  reaktion



b) Mekanismen är en  $S_N2$  reaktion alltså en andra ordningens reaktion (se kursbok) där produkten blir 3-hexyljodid.

c) Den relativt dåliga nukleofilen  $CN^-$  reagerar mycket långsamt med 3-hexylkloriden med snabbt med 3-hexyljodiden som har en mycket bra lämnande grupp. Produkten blir 3-hexylnitril.

d) 3-hexyljodiden kommer att reagera i stort sett direkt och får koncentrationen noll eller strax över med ett litet maximum.



## 8.

- a) Substansen är både karboxylsyra, aldehyd och (primär) alkohol.
- b) *a*  $\text{KMnO}_4$ ; *b*  $\text{LiAlH}_4$ ; *c* PCC; *d*  $\text{NaBH}_4$
- c) *f* är troligast (*e* har för snäva vinklar i ringen enligt VSEPR), det är en nukleofil substitution (intramolekylär  $\text{S}_{\text{N}}2$ ).
- d) *X* är som *f* fast med kolatom 4 i ringen som karbonylgrupp.

Exempel på en tänkbar mekanism (syrakatalyserad förestring):

- 1) protonering av karbonylgruppen
- 2) nukleofil attack av en av  $-\text{CH}_2\text{OH}$ -grupperna på karbonylkolet, en 5-ring bildas
- 3) protonen på den attackerande  $-\text{OH}$ -gruppen lämnar, en  $-\text{OH}$  grupp bunden till karbonylkolet protoneras
- 4) elimination av en vattenmolekyl följt av en proton ger produkten *X*.