CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
INSTITUTIONEN FÖR KEMI- OCH KEMITEKNIK

Tentamen i Kemi med biokemi
för Bt1 (KBT250, KOO041) och K1 (KBT260, KOO042)

170314 08.30-13.30 (5 timmar)

Examinator: Björn Åkerman tel 7723052 alt 0704623766

Hjälpmedel:
Egna skrivdon och kalkylator av valfri typ, ordbok och lexikon (ej uppslagsbok).

Valfri upplaga av: Atkins & Jones, *Chemical Principles*, Clayden et al. *Organic Chemistry*, Solomons & Fryhle, *Organic Chemistry*, McMurry *Organic chemistry*, samt anteckningar och bokmärken i dessa böcker.

Pappers-versioner av följande bokkapitel: Tymoczko, Berg, Stryer *Biochemistry* (Kap 4, 11, 15), McKee, McKee *Biochemistry* (Kap. 8) och Zubay *Biochemistry* (Kap. 8).[1]

Rättningskriterier: Alla uppställda ekvationer och faktauppgifter från kursböckerna skall anges som bok och sida. Gör gärna approximationer, men glöm inte att beskriva dom. ***Saknad enhet*** i svaret drar automatiskt 1 poäng för varje deluppgift.

Notera att vissa tal är av "öppen" karaktär och testar förmågan att föra kemiska resonemang. Lösningar som avviker från den avsedda kan ändå ge upp till full poäng.

Skrivningen omfattar 96 poäng med 12 poäng per uppgift. 48 poäng fordras för betyg 3, 63-84 för betyg 4, över 84 för betyg 5. Bonuspoäng för labbar, duggor m.m. under läsåret 2016-2017 adderas till resultatet. Får man 47 tentamenspoäng eller färre får maximalt 15 bonuspoäng användas.

* * * Uppgifterna är inte ordnande i svårighetsordning! * * *

[1] Föregående kursböcker i biokemi är också tillåtna: Mathews, *Biochemistry*, Dobson, *Foundations of Chemical Biology*, Alberts *Molecular Biology of the Cell*.

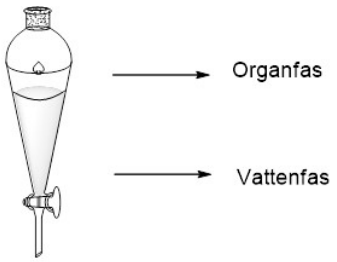
1. Silverhydroxid, AgOH, är ett relativt svårlösligt salt. Löslighetsprodukten vid 25°C är K_{sp} = $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ för jämviktsreaktionen (1)

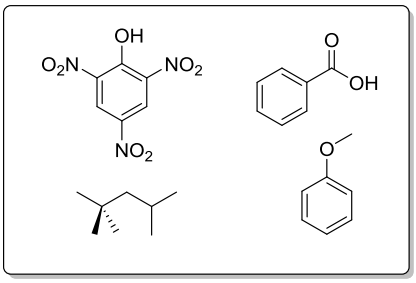
$$AgOH(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + OH^{-}(aq) \qquad (1)$$

a) Beräkna lösligheten för silverhydroxid i rent vatten uttryckt i gram/dm^3. (4p)
b) En buffertlösning har pH = 13,0. Vad är lösligheten uttryckt i gram/dm^3 för silverhydroxid i denna lösning? (4p)
c) Vad är pH-värdet i en $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 silvernitratlösning när silverhydroxid tillsätts i överskott? (4p)

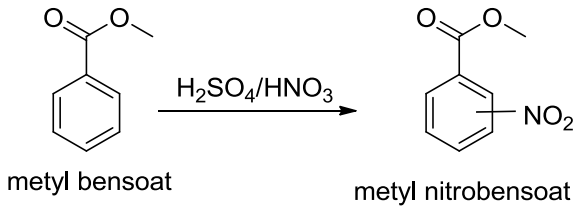
2. Under kursens gång har du studerat hur en flasktratt med vatten och ett organiskt lösningsmedel flytande ovanpå kan användas för att separera molekyler. (I laborationen enhetsoperationer KOO-L8 och i matlabuppgiften Vattenlösliga fenoler)

a) Ge en kortfattad beskrivning av hur du genomförde separationen vid laborationen och vilken/vilka föreningar i rutan till höger som hamnar i vattenfasen vid extraktionen om vattefasen består av 0.01 M NaOH och organfasen består av heptan? (4p)





b) Bensoesyra ingår som konserveringsmedel i många livsmedel och kan tillverkas från metylbensoat. Om du startar från 2 mol av metylbensoat och får ut 122 gram bensoesyra, vilket utbyte har du då fått mätt i procent? (4p)
c) Skriv mekanismen för nitrering av mentyl bensoat. I vilken position hamnar nitrogruppen? (4p)



3. Molekyl A övergår i molekyl B enligt reaktion (1)

$$A \xrightarrow{k} B \qquad (1)$$

Ekvation (1) beskriver reaktionen i ett opolärt organiskt lösningsmedel där bara framåt-reaktionen sker, med hastighetskonstanten k. Tabell 1 visar hur koncentationen av A beror av tiden om provet bestod av 100% A vid en koncentration av 6 μM vid t = 0.

Tabell 1.

Tid (s)	Koncentration A (μM)
0	6.0
7.9	4.1
16.8	2.7
35	1.1
61.8	0.32
100	0.053

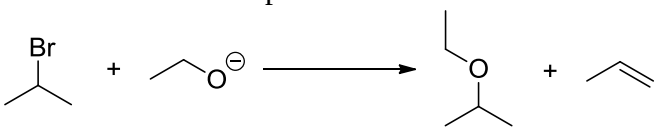
a) Visa att reaktionen är av första ordningen med avseende på A och bestäm hastighetskonstanten k. (6p)

I ett polärt lösningsmedel stabiliseras A enligt reaktion (2), där A återbildas från B med hastighetskonstanten k_2 medan A reagerar till B men nu med hastighetskonstanten k_1.

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad (2)$$

b) Vid t = 0 bestod ett prov av 100% A vid en koncentration av 6 μM. Koncentrationen av B vid jämvikt bestämdes spektroskopiskt genom att mäta dess absorbans vid 503 nm. Absorbansen uppmättes till till 0.18. Absorptionskoefficientenvid 503 nm är $\varepsilon = 3.4\times10^4\ M^{-1}cm^{-1}$ och kyvettens väglängd var 1 cm. Bestäm jämviktskonstanten för reaktion (2). (6p)

4. Då 2-bromopropan reagerar i närvaro av etoxidjoner bildas både 2-etoxipropan och propen. Produkterna bildas via en S_N2 reaktion respektive en E2 reaktion.



a) Vilken produkt bildas med en S_N2-reaktion och vilken med E2? (2p)
b) Visa mekanismen för hur etoxipropan respektive propen bildas från 2-bromopropan. (4p).

Tabell 2 anger värdena på parametrarna i Arrhenius ekvation för de två reaktionerna.

Tabell 2. Aktiveringsparametrar

	A **($s^{-1}M^{-1}$)**	**E_a (kJ/mol)**
S_N2	$0{,}25 \times 10^{10}$	87,4
E2	$2{,}51 \times 10^{10}$	92,8

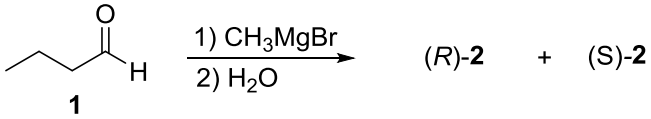
c) Hur stor procentandel etoxipropan bildas det vid 25 °C respektive 65 °C. (6p)

5. Den här uppgiften handlar om strukturen hos tre kolväten.
a) Rita Lewisstrukturer för H_2CCH_2, H_2CCCH_2 (atomerna sitter i den ordning som summaformeln visar) och bensen, C_6H_6. (3p.)
b) Beskriv 3D-geometrin för H_2CCH_2 och H_2CCCH_2 och förklara skillnader och likheter med hjälp av molekylorbitaler. Rita gärna bilder för att förklara. (6p.)

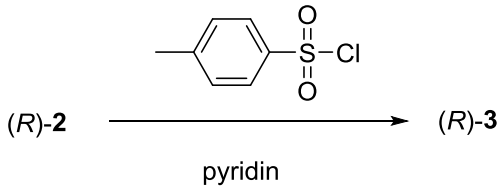
c) Förklara, med hjälp av molekylorbitalteori, varför bensen är en synnerligen stabil molekyl. (3p.)

6. Butanal ~~Propanal~~ (**1**) får reagera med CH_3MgBr och när reaktionen är färdig görs en upparbetning med vatten.

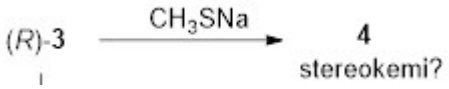
a) Visa strukturen för de enantiomerer av alkoholen **2** som bildas och ange vilken som är *R* respektive *S*. (3p)



b) De två enantiomererna utav **2** separeras och (*R*)-**2** får reagera med *p*-toluensulfonylklorid i närvaro av pyridin (som är en bas). Rita strukturen för produkt (*R*)-**3** som bildas. (3p)



c) Produkt (*R*)-**3** får reagera med natriumsaltet av CH_3S^- för att bilda produkt **4**. Ange strukturen för **4**, inklusive stereokemi. (3p)



d) Vilka lösningsmedel passar bäst till reaktionen i c)? Välj bland följande: DMF (dimetylformamid) / etanol / aceton / DMSO (dimetylsulfoxid) / vatten. (3p)

7. Zirkonium används bland annat för att klä in bränslestavarna i kärnkraftverk. Då är ett problem att metallen kan oxideras och avge vätgas om den kommer i kontakt med vatten. Den bildade vätgasen tros ha bidragit till en explosion vid kärnkraftsolyckan vid Three Mile Island 1979.

a) Skriv en balanserad reaktionsformel om den bildade oxiden är ZrO_2. (2p)

b) Om 1kg Zr oxideras till ZrO_2, hur stor volym upptar den vätgas som bildas vid antag 25°C och 1 atmosfärs tryck. (3p)

I kärnkrafts-tillämpningen är det är intressant om oxidationen av Zr avger värme och vid vilka temperaturer reaktionen är spontan. Tabell 3 ger termodynamiska data för de relevanta zirkonium-föreningarna.

Tabell 3. Termodynamiska data vid 25°C

	ΔH_f^o (kJ/mol)	S_m^o (J/K/mol)
Zr (s)	0	39
ZrO_2 (s)	-1080	50.3

c) Avger oxidationen av Zr till ZrO_2 värme om den sker vid 1 bar och 25°C? (3p)

d) Vid vilka temperaturer över 100°C är denna oxidation spontan? (4p)

8. Denna uppgift handlar om cellens förmåga att lagra och frigöra energi. Kroppens energibärare adenosintrifosfat ATP bildas bland annat i glykolysen enligt

$$\text{glukos} + 2\ NAD^+ + 2ADP + 2[P]_i \rightarrow 2\text{pyruvat} + 2ATP + 2NADH + 2H^+ \quad (1)$$

a) Standardpotentialen för reaktionen $NAD^+ \rightarrow NADH + H^+$ är -0.099 V. Vilket ΔG_r^o svarar det mot? (3p)

Vid syrebrist kan pyruvat reagera vidare till mjölksyra (som lagras i musklerna) enligt reaktion (2)

$$\text{pyruvat} + NADH + H^+ \rightarrow \text{laktat} + NAD^+ \quad (2)$$

På så sätt regenereras NAD^+, vilket är nödvändigt för att bilda nytt ATP enligt (1)

b) Skissa den elektrokemiska cellen för redoxprocessen i (2) (3p)
c) Skriv halvcellsreaktionerna för katod respektive anod för (2) (3p)

Standardcellspänningen för (2) är -0.132 V vid 298K. Under typiska biologiska förhållanden blir cellspänningen istället +0.131V.

d) Beräkna ΔG_r^o och jämviktskonstanten för (2) vid 298K för vardera av de två förhållandena. Vid vilket av de två blir (2) spontan? (3p)

Lösningsförslag

1.

a) $AgOH(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + OH^-(aq)$

Jvt - x x

$K_{sp} = 1{,}5\cdot10^{-8} = [Ag^+][OH^-] = x \cdot x = x^2 \Rightarrow x = (1{,}5\cdot10^{-8})^{1/2} = 1{,}224745\cdot10^{-4}$ mol/dm^3

Löslighet uttryckt i gram/dm^3 = $1{,}224745\cdot10^{-4}$ mol/dm^3 · *124,88 g*/mol = $1{,}529\cdot10^{-2}$ gram/dm^3

Svar: $1{,}5\cdot10^{-2}$ gram/dm^3

b) $AgOH(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + OH^-(aq)$ pH = 13,0 ⇒ [OH-] = 0,10 mol/dm^3

Jvt - x 0,10

$K_{sp} = 1{,}5\cdot10^{-8} = [Ag^+][OH^-] = x \cdot 0{,}10 \Rightarrow x = 1{,}5\cdot10^{-8} / 0{,}10 = 1{,}5\ 10^{-7}$ mol/dm^3

Löslighet uttryckt i gram/dm^3 = $1{,}5\cdot10^{-7}$ mol/dm^3 · *124,88 g*/mol = $1{,}873\cdot10^{-5}$ gram/dm^3

Svar: $1{,}9\cdot10^{-5}$ gram/dm^3

c) $AgOH(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + OH^-(aq)$

Jvt - $x+1{,}00\cdot10^{-3}$ x Anta att $x << 1{,}00\cdot10^{-3}$

$K_{sp} = 1{,}5\cdot10^{-8} = [Ag^+][OH^-] = (x+1{,}00\cdot10^{-3}) \cdot x \Rightarrow 1{,}00\cdot10^{-3}x = 1{,}5\cdot10^{-8} = 1{,}5\ 10^{-5}$ mol/dm^3

pOH = -log(1,5 10^{-5}) = 4,8239 ⇒ pH = 14,00 – pOH = 14,00 - 4,8239 = 9,

Svar: pH = 9,2

2.

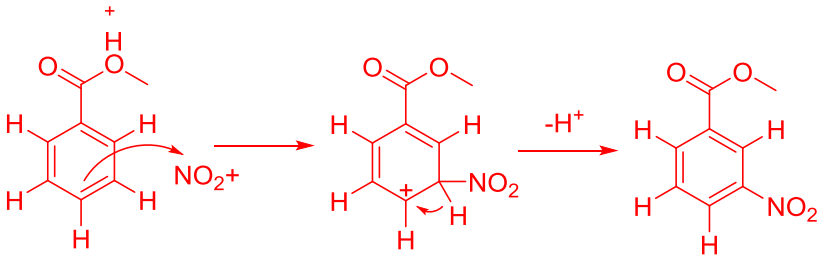
a) lösningen med de fyra komponenterna extraherades med heptan och tvättas med 0.01M NaOH, I vattenfas är bensoesyra (som natrium bensoat) samt pikrinsyra. Vattenfasen surgörs, filtreras och omkristalliseras för att separera pikrinsyra från bensoesyra. I organfasen är övriga två komponenter, de separeras genom destillation.

b) Startmaterial 2 mol

Produkt (bensoesyra $C_7H_6O_2$ =7x12+6x1+2x16=84+6+32=122) m.w. 122 det bildas 1 mol

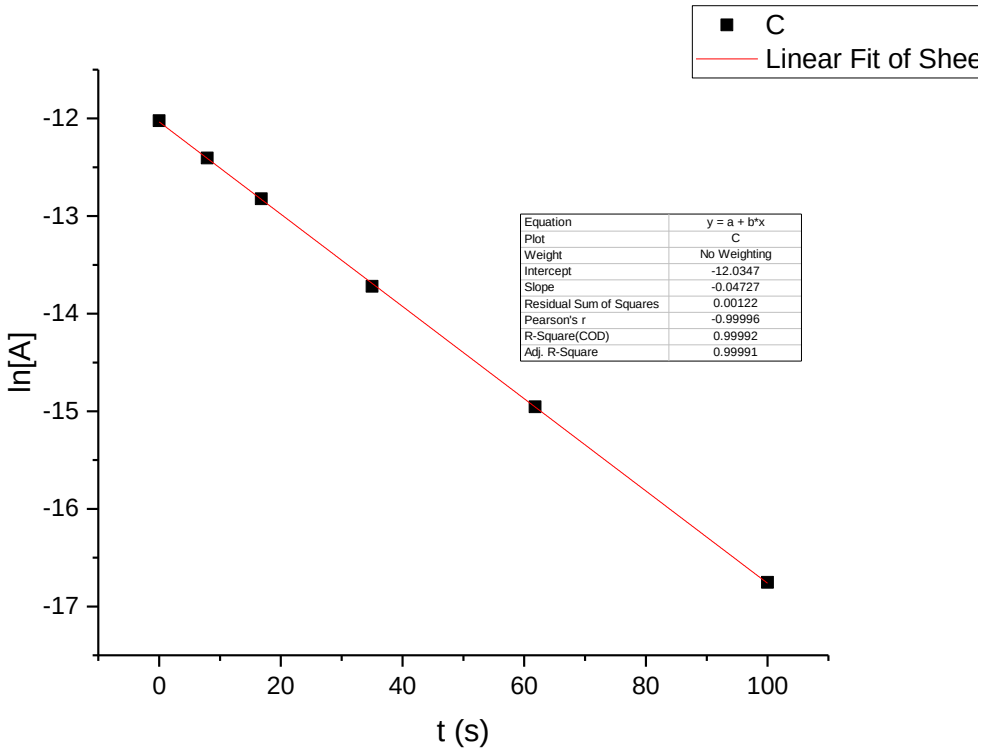
Utbyte mol produkt/mol startmaterial = ½ = 50%

c)



3.

a) $[A] = [A]_0 \times \exp(-kt)$ om reaktionen är av första ordningen. Plotta ln[A] mot t så erhålles en rät linje med lutningen –k. k = 0.047 s^{-1}

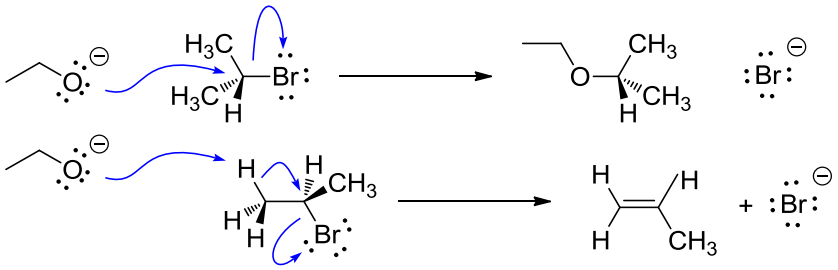


b) [B] vid jämvikt (c) erhålles ur Lambert Beers ekvation: A=εcl, c=A/(εl) = 0.18/(34000×1) = 5.294 μM.
K=[B]/[A] = 5.294/(6-5.294) = 7.5

4.

a) Propen bildas genom elimination E2

b)



c) Hastighetsuttrycket samma för båda reaktionerna är

$$r_i = k_i[brompropan][etoxid]$$

så r(SN2)/r(E2) = k(SN2)/(E2)

Hastighetskonstanterna k_i ges av Arrheniusekvationen

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_{ai}}{RT}}$$

	25°C	65°C
k(SN2) ($M^{-1}s^{-1}$)	$1.20 \cdot 10^{-6}$	$7.79 \cdot 10^{-5}$
k(E2) ($M^{-1}s^{-1}$)	$1.36 \cdot 10^{-6}$	$1.14 \cdot 10^{-4}$

Den procentuella andelen substitutionsprodukt x som bildas är då:

$$x = \frac{k_{SN2}}{k_{SN2} + k_{E2}} 100\% = \frac{1}{1 + \frac{k_{E2}}{k_{SN2}}} 100\%$$

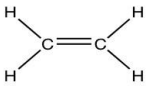
Kvoten mellan hastighetskonstanten för eliminationsprodukt och substitutionsprodukt är:

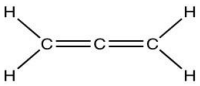
$$\frac{k_{E2}}{k_{SN2}} = \frac{A_{E2}e^{-\frac{E_{aE2}}{RT}}}{A_{SN2}e^{-\frac{E_{aSN2}}{RT}}}$$

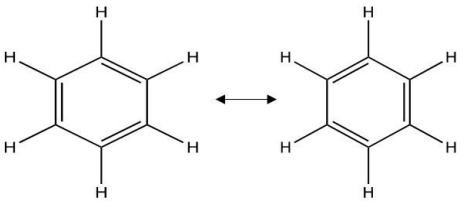
$$x(25\ ℃) = 47\%$$
$$x(65\ ℃) = 41\%$$

5.

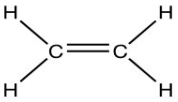
a) Inga fria elektronpar



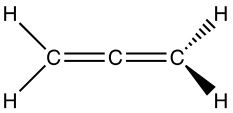




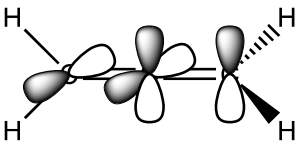
b)

H_2CCH_2 är plan  (alla atomer ligger i ett och samma plan)

Båda kolen är sp^2-hybridiserade (plantrigonal, bindningsvinklar 120°).
MO: Den återstående p-orbitalen ut ur planet på vardera kolet används för att göra en π-orbital. Totalt innehåller molekylen fyra σ(HC)-, en σ(CC)- och en π(CC)-bindning.

H_2CCCH_2 är ej plan 

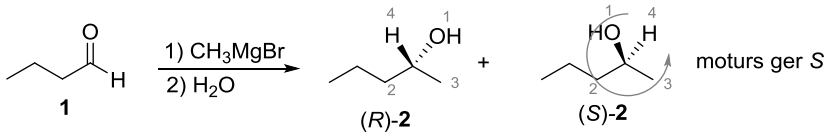
Ändkolen är sp^2-hybridiserade men mittenkolet är sp (rak, 180°). De två p-orbitalerna på mittkolet används för att göra π-orbitaler med p-orbitalen på vardera ändkolet. Kolen sitter i en rak linje, men de två CH_2-grupperna i ändarna är vinkelräta mot varandra. MO: Det beror på att p-orbitalerna på kolet i mitten är vinkelräta mot varandra, och då måste de två motsvarande π-orbitalerna också vara det. Den ena -CH_2-gruppen måste då roteras så att dess p-orbital är parallell med ena p-orbitalen på mittkolet.



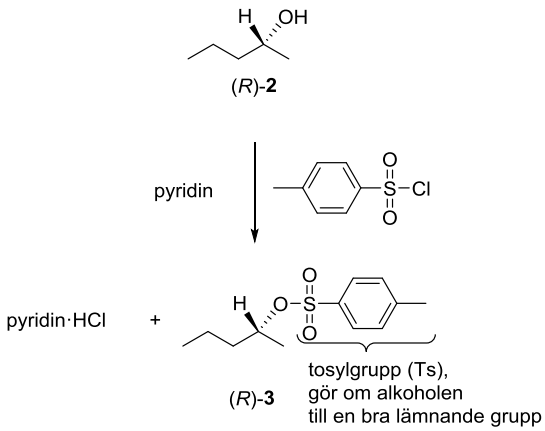
c) MO: π-elektronerna populerar bara bindande molekylorbitaler, ingen destabilisering från anti-bindande orbitaler. (AJ 6:e, fig. 4.36, sid 139)
Resonansstabilisering, delokalisering och/eller aromaticitet med hänvisning till Huckels regel gav 1p totalt. Dessa är inte molekylorbital-begrepp.

6.

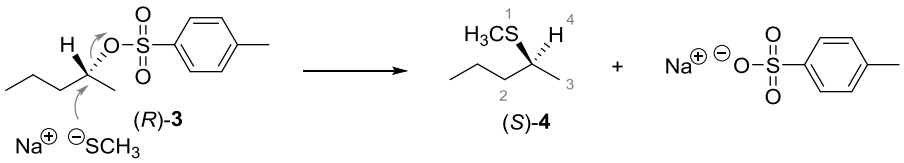
a) Grignardreaktion. Båda enantiomererna av alkoholen bildas i lika mängder.



b) Pyridin hjälper till att deprotonera alkoholen och gör den till en bättre nukleofil, som sedan reagerar med p-toluensulfonylklorid (tosylklorid) för att ge produkten (*R*)-**3**. Ingen förändring i stereokemin i dessa steg då det kirala kolet ej är direkt inblandat i reaktionerna som sker.



c) Nukleofil substitution via en S_N2 mekanism. Inversion av stereokemin.



d) S_N2 reaktioner med anjoniska nukleofiler fungerar bäst i polära aprotiska lösningsmedel som aceton, DMF eller DMSO.

7.

a) $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$

b) Antag ideal gas, $V = n(H_2)RT/p$.

$n(H_2) = 2n(Zr) = 2[m(Zr)/M(Zr)] = 2000g/91.22\ g/mol = 21.93\ mol$

$V = 21.93mol \cdot 8.314J/K/mol \cdot 298K/101325Pa = 0.536m^3 = 536$ liter

c) Vid 25°C är det reagerade vattnet i vätskefas.

$q_p = \Delta H_r = \Delta H_f^o(ZrO_2) + 2\cdot\Delta H_f^o(H_2) - \Delta H_f^o(Zr) - 2\cdot\Delta H_f^o(H_2O(l)) = -1080 + 2\cdot 0 - 0 - 2\cdot(-285{,}83) =$

$= -508.34$ kJ/mol. Reaktionen är exoterm eftersom q_p är negativt, systemet avger värme.

d) $\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\cdot\Delta S_r^o$

Över 100°C är det reagerade vattnet i gasfas.

$\Delta H_r = \Delta H_f^o(ZrO_2) + 2\cdot\Delta H_f^o(H_2) - \Delta H_f^o(Zr) - 2\cdot\Delta H_f^o(H_2O(g)) = -1080 + 2\cdot 0 - 0 - 2\cdot(-241.8) =$
$= -596.4$ kJ/mol.
$\Delta S_r^o = S_m^o(ZrO_2) + 2\cdot S_m^o(H_2) - S_m^o(Zr) - 2\cdot S_m^o(H_2O(g)) = 50.3 + 2\cdot 130.68 - 39 - 2\cdot(188.3) =$
$= -103.94$/K/mol.
$\Delta G_r^o = -596400$J/mol $-T\cdot(-103.94$ J/mol/K)
$\Delta G_r^o = 0$ då $T = \Delta H_r^o/\Delta S_r^o = -596400$J/mol/(-103.94 J/mol/K) = 5740K. Oxidationen är spontan <u>under</u> denna temperatur ty då är $\Delta G_r^o < 0$.

8.
a.
$\Delta G_r^o = -nFE^*_{cell} = -2*96500*(-0.099)$J = 19.1 kJ.
b.
Pt| NADH(aq), H^+(aq),NAD^+(aq) || pyruvat(aq), H^+(aq), laktat(aq) |Pt
Om man istället ritat en elektrokemisk cell kan det ge poäng också.
c.
katod: pyruvat + $2H^+ + 2e^-$ -> laktat
anod: NADH + H^+ -> $NAD^+ + 2e^- + 2H^+$
d.
$\Delta G_r^o = -nFE^0_{cell} = -2*96500*(-0.132)$J=25.5kJ>0. Icke-spontan!
$K=\exp[-\Delta G_r^o/RT]=\exp[-25500/(8.314*298.15)]=\exp[-10.3] = 3.4\cdot 10^{-5}$
$\Delta G_r^* = -nFE^*_{cell} = -2*96500*(0.131)$J= -25.3kJ<0. Spontan!
$K_{bio} = 29.7\cdot 10^3$