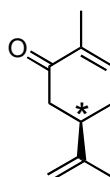


Antwoorden van het tentamen van blok FA-102: Moleculaire Eigenschappen, donderdag 9 november 2006

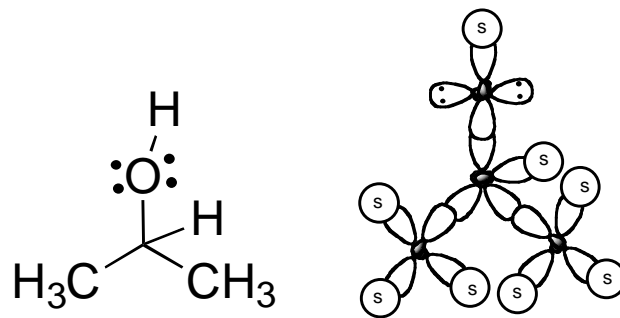
1. a: sp^3
b: sp^2
c: sp^2
d: sp^2
2. Er is 1 asymmetrisch koolstofatoom (aangegeven met ster) en deze heeft de R configuratie.



3. De dubbele binding waarin koolstof d voorkomt kan niet met E/Z of cis/trans worden aangegeven aangezien aan 1 koolstof 2 H's zitten. De andere dubbele binding (waarin koolstof b voorkomt) heeft de Z configuratie.
4. Dit is een reductie. Het is te zien aan de omzetting van de carbonyl (2 bindingen met zuurstof) naar een alcohol (1 binding met zuurstof), maar ook aan het verdwijnen van de dubbele binding, waarbij geldt: hoe meer bindingen met H hoe lager de oxidatietoestand.
5. Het molecuul heeft nu 3 asymmetrische koolstofatomen. Van 1 ervan weten we dat deze de R configuratie heeft (vr. 2). De andere twee zijn nieuw en in de tekening is de stereochemie van deze twee koolstoffen niet aangegeven. Hierdoor moeten we ervan uitgaan dat van deze twee centra beide isomere vormen aanwezig zijn. Hierdoor zijn er in totaal 4 diastereomeren aanwezig (zie onder) wat 4 pieken te zien zal geven omdat diastereomeren te scheiden zijn op een normale kolom.

4 diastereomeren: RRR, RRS, RSR, RSS

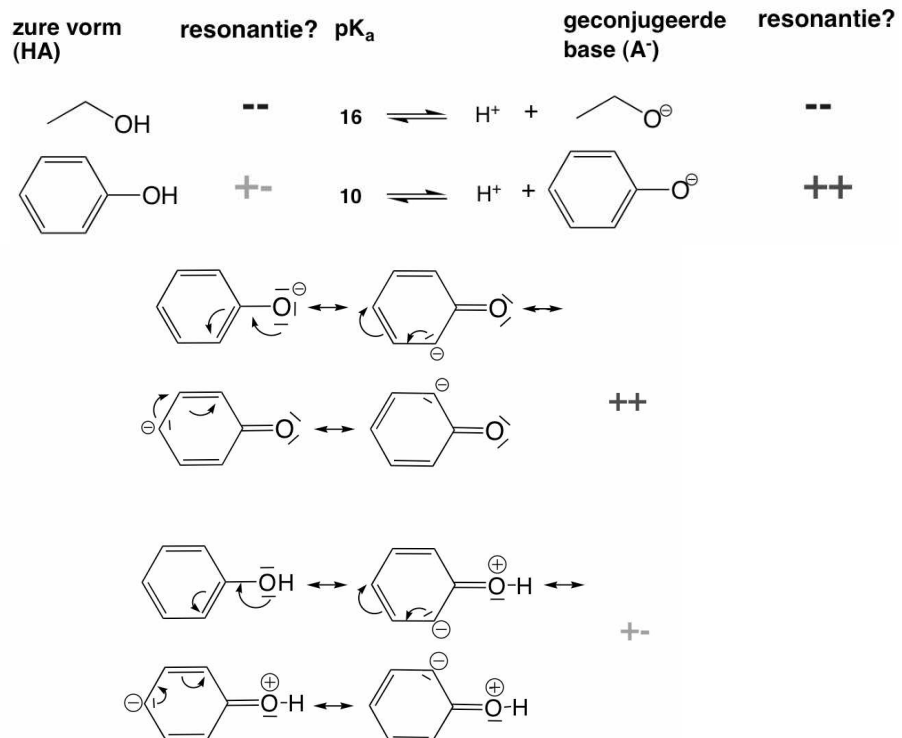
6.



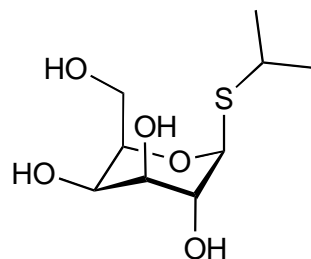
De orbitalen van waterstof zijn s-orbitalen (aangegeven in de figuur) terwijl alle andere orbitalen sp^3 orbitalen zijn.

7. In fenol heeft de geconjugeerde base (fenolaat) de mogelijkheid de ontstane negatieve lading uit te smeren over de benzeenring (zie onder) door resonantie. Fenol zelf kan dit ook maar dan ontstaat er ladingsscheiding en dus is deze resonantie minder goed dan in het fenolaat. Hierdoor wordt het fenolaat gemakkelijker gevormd en dus is fenol zuurder dan ethanol, waar geen resonantie kan plaatsvinden.

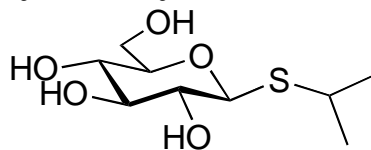
Een zuur HA is zuurder als A^- gestabiliseerd is door resonantie



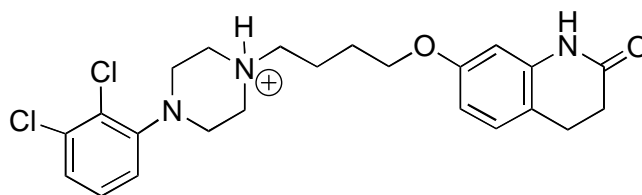
8. HI is zuurder omdat de I een groter atoom is waaraan de kleine H minder sterk gebonden is o.a. door niet optimale orbitaal overlap. Dit effect is sterker dan het verschil in elektronegativiteit wat HCL zuurder zou maken.
9. De β -positie (equatoriaal mag ook)
Isopropyl (methylethyl mag ook).
10. De OH op de 4 positie heeft de andere configuratie en is hier axiaal (d.w.z in de dominante conformatie zoals getekend), terwijl deze equatoriaal staat in glucose.
11. De conformatie is hieronder afgebeeld en is minder stabiel omdat er veel meer groepen axiaal staan dan in de andere conformatie.



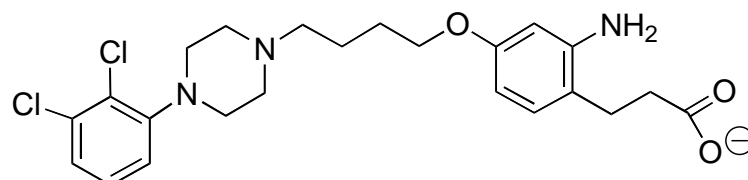
12. Er zijn zeer veel mogelijkheden, bijvoorbeeld deze:



13. Er zijn twee basische stikstoffen. Stikstof 1, zit aan een benzeenring en heeft derhalve een pKa (v.d. geprotoneerde vorm) van ca. 5 terwijl de andere een alifatische amine is met een pKa (v.d. geprotoneerde vorm) van ca. 10. Deze laatste zal dus geprotoneerd zijn.



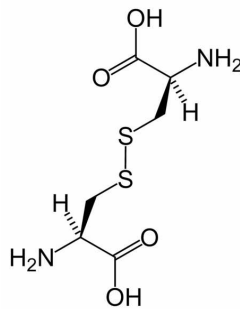
- 14.



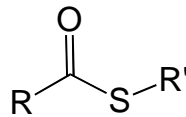
15. De Cl atomen zullen door hun inductief zuigende werking de basiciteit van stikstof 1 verlagen, terwijl ze nauwelijks tot geen effect zullen hebben op de basiciteit van stikstof 2, omdat ze daarvoor te ver weg zitten.

16. Dan gaan de twee strengen die de dubbele helix vormen uit elkaar.
17. Beide bevatten een glycerol deel en ook vetzuren.
18. De quaternaire structuur van eiwitten is de organisatietoestand van meerdere aan elkaar gebonden eiwitmoleculen.
- 19.
- a. Cysteine heeft een R configuratie.

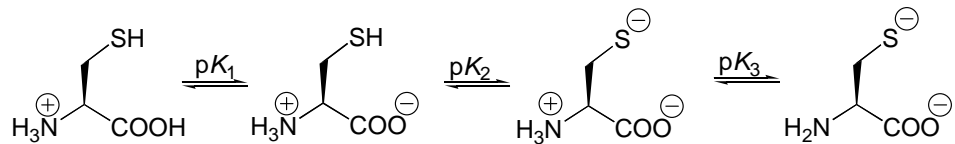
b.



c.



d.



e. Bij $pH = pK_2 = 8,33$.

f. $z = 1 - \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3$

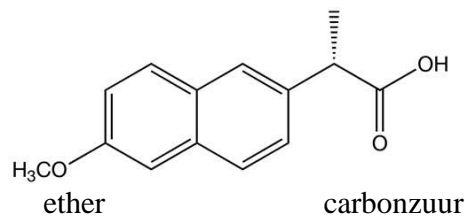
$$z = 1 - \frac{1}{1 + 10^{pK_1 - pH}} - \frac{1}{1 + 10^{pK_2 - pH}} - \frac{1}{1 + 10^{pK_3 - pH}}$$

- g. Neem onderstaande tabel over op het antwoordvel en vul de waarden van dissociatiegraad α_{1-3} in bij $pH = 2$, $pH = 9$ en $pH = 11$. Geef een nauwkeurigheid van 2 cijfers achter de komma.

	pH = 2	pH=9	pH= 11
α_1	0,66	1,00	1,00
α_2	0,00	0,82	1,00
α_3	0,00	0,02	0,62

20.

a.



b. $pK_a \approx 4$

c. De verdelings- of partiticoëfficiënt is de verhouding van de concentraties van een stof in de organische- en de water-fase van een twee-fasen systeem in evenwicht:

$$P = \frac{[A]_{org}}{[A]_{wat}}$$

d. $\log P(\text{naproxen}) = f(\text{naftaleen}) - 2 \times f(\text{H}) + f(\text{CH}_3\text{O}) + f(\text{CH}) + f(\text{CH}_3) + f(\text{COOH})$
 $\log P(\text{naproxen}) = 3,316 - 0,386 + 0,173 + 0,235 + 0,702 - 0,954 = 3,086$

e. $\log P(\text{naproxen}^-) = 3,086 - 4,000 = -0,914$

f.

pH	log D
4	2,785
6	1,086
8	-0,613

21.

a. $t_{1/2} = \ln 2/k_1 \Rightarrow t_{1/2} \approx 154032 \text{ s} \approx 43 \text{ uur.}$

b. $k_0 = k_1 \times [\text{aspirine}] = 4,5 \times 10^{-6} \times 0,02 = 9,0 \times 10^{-8} \text{ M/s}$

c. Shelf life: $t = \frac{0,1R_0}{k_0}$

$$t = 0,1 \times 0,50/9,0 \times 10^{-8} \approx 555556 \text{ s} \approx 6 \text{ dagen}$$

d. Shelf life wordt langer omdat k kleiner wordt ($k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$)