

2^e MASTER CHEMIE - EXAMENVRAGEN

SUPERGELEIDENDE MATERIALEN (I. Van Driessche)

- Bespreek de geleidende toestand van een YBCO aan de hand van het zuurstofgehalte. Bespreek aan de hand van kristalstructuur, de elektronische beschrijving en met de molecuulorbitaaltheorie. Geef twee methoden waarmee het zuurstofgehalte bepaald kan worden.
- Verklaar de volgende termen of begrippen:
 - Coherentielenkte
 - SMES
 - MAGLEV
 - SQUID
 - J_c
 - Kritische temperatuur

RATIONEEL MATERIAALGEBRUIK (G. Schoukens & K. Verbeken)

GEDEELTE PROF. SCHOUKENS

- Is het mogelijk om PET dat afkomstig is van PET-flessen te gaan hergebruiken als materiaal? Zo ja, geef aan welke de economische en ecologische winst hiervan is in termen van ecopunten.
- Bespreek het energierendement bij de verbranding van polymeren en duidt daarbij op de problematiek rondom dioxines en furanen. Hoe kan men de vorming van dioxines en furanen verminderen of vermijden?

GEDEELTE PROF. VERBEKEN

- Welke is, in termen van de cursus rationeel materiaalgebruik, de belangrijkste conclusie die kan getrokken worden uit het artikel over de hydrometallurgische extractie van renium uit afvalwater bij de productie van koper? Bespreek ook kort het verloop van dit proces.
- Geef de definitie van e-waste. Bespreek de diverse problematieken die de kop op steken bij de recyclagecyclus van e-waste.
- Bespreek de impact van globalisatie op recyclage.
- Geef de problematiek rondom de recyclage van roestvast staal en staallegeringen, alsook de oplossing.
- Bespreek de competitie tussen lichte metalen en staal in de automobiellndustrie.

ADVANCED CHROMATOGRAPHY AND ORGANIC MASS SPECTROSCOPY (F. Lynen)

THEORIE

- Geef twee strategieën voor de aanrijking van kleine hoeveelheden vluchtige verbindingen. Bespreek de voor- en nadelen.
- Hoe zou men de 'peak capacity' bij GC kunnen verbeteren als men vertrekt van een bepaalde kolom (met gegeven afmetingen), en indien men werkt bij een bepaald gas en onder optimale omstandigheden volgens de Van Deemter-curve. Geef 3 mogelijkheden. Welk effect heeft dit op de analysetijd?
- Bespreek op een halve pagina:
 - Het verschil tussen EI en ESI
 - De voor- en nadelen van het gebruik van een buffer in de mobiele fase bij een HPLC-analyse
 - *Stationary phase optimized selectivity liquid chromatography*

OEFENINGEN

- 7 oefeningen met betrekking tot EI-spectra, analoog aan de cursus:
 - De juiste component selecteren uit een lijst van 5 mogelijke componenten, horende bij bepaalde spectra
 - Zelf een component zoeken horende bij een gegeven spectrum
 - Er worden 2 componenten en 2 spectra gegeven: welke component hoort bij welk spectrum en waarom?

ADVANCED X-RAY SPECTROSCOPIC TECHNIQUES FOR CHEMICAL ANALYSIS (L. Vincze)

- Duid alle interactiemogelijkheden aan in een spectrum. Bespreek kort de 3 belangrijkste interacties die kunnen optreden bij X-stralen van 0,1 – 100 keV.
- Bereken de intensiteit van de K_{α} -fluorescentielijn van een bepaalde component, gebruikmakend van de fundamentele parametermethode (alle benodigde gegevens worden gegeven). Geef de numerieke eenheid van de *absorption correction factor*.
- Bereken de *path length* tussen 2 interacties gebruikmakend van de Monte Carlo-methode. Geef de probabiliteitsdichtheitsfunctie, de cumulatieve dichtheitsfunctie en de inverse cumulatieve dichtheitsfunctie.
- Waarvoor staan XANES en EXAFS? Leg de gelijkenissen en verschillen tussen beide technieken uit. Welke informatie kan je uit elke techniek halen? Waar zou je de lijn tussen beide technieken tekenen op een gegeven spectrum (een spectrum wordt gegeven)?

- Gegeven de formule met betrekking tot EXAFS. Waarvoor staan ϕ (phi), σ (sigma), R en N? Welke informatie verschaffen deze parameters? Geef extra uitleg over de processen achter de ϕ en σ .
- Bereken de Comptonenergie en de Rayleighenergie bij bepaalde gegevens. Waarom wordt er meestal gemeten onder een hoek van 90° ?
- Duid de niet-fluorescentielijnen en de fluorescentielijnen aan in een gegeven spectrum. Geef ook aan waarom het niet-fluorescentielijnen zijn. Wat gebeurt er met het spectrum als de meting voor een ander element met een hoger atoomnummer zou opgenomen worden?
- Bespreek de 3 modes voor XAS. Voor welk soort samples wordt elke mode gebruikt?

SYNTHESESTRATEGIE (J. Winne)

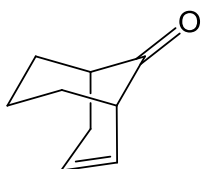
DEEL I – ZELFSTANDIG WERKSTUK

- De bedoeling is vooraf een totaalsynthese te ontwerpen voor een welbepaalde organische structuur, waarvan een aantal voorbeelden achteraan in de cursus staan. Men mag ook zelf een structuur voorstellen, mits goedkeuring van de prof. Hierover wordt op het examen een aantal schriftelijke vragen gesteld, bijvoorbeeld:
 - Welke is de sleutelstap (strategische *bond disconnection*) in de door u ontworpen synthese? Geef aan waarom dit zo is.
 - Kies een concept uit de volgende gegeven lijst dat volgens u het best het strategisch concept van uw synthese beschrijft: *atoomeconomie – convergente synthese – redoxeconomie – gebruik van zo weinig mogelijk/geen beschermende groepen – one-pot-reactie – strategische bindingsvorming in de laatste stadia van de synthese – startproduct-georiënteerde synthese – cascade-reactie – bidirectionele synthese – reconnectieve strategie – transform-georiënteerde synthese – gewaagde eerste stap met laag rendement – partiële synthese*. Geef hierbij aan wat daardoor het voordeel is voor de syntheseroute.
 - Veronderstel dat de door u voorgestelde route perfect werkt. Kies uit de lijst van begrippen (zie hierboven) minstens twee concepten die het mogelijk zouden maken de route nog efficiënter te maken.
 - Identificeer een strategisch zwaktepunt in de syntheseroute of suggereer een mogelijke verbetering in termen van strategische syntheseontwikkeling.
- Op het mondeling examen worden – zonder voorafgaande voorbereiding – een aantal kritische vragen gesteld met betrekking tot de voorgestelde syntheseroute. Er mag eventuele ondersteuning onder de vorm van wetenschappelijke literatuur meegebracht worden.

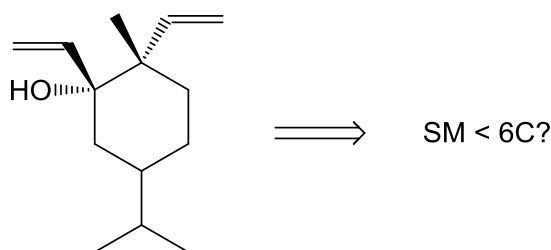
DEEL II – SCHRIFTELIJK GEDEELTE

- Een syntheseroute uit een recente of minder recente publicatie wordt weergegeven en daarover worden een aantal vragen gesteld:
 - Suggereer een mechanisme voor omzetting $A \rightarrow B$

- Geef de structuur van een bepaald intermediair
- Gegeven een bepaalde sequentie met de molaire massa's van de intermediairen en de opbrengsten van iedere stap: bereken de kost van de synthese op basis van de Roussel-UCLAF-formule voor 1 gram product.
- Kies een x-aantal concepten uit de volgende gegeven lijst dat het best het strategisch concept van de beschreven synthese aangeeft: *atoomeconomie – convergente synthese – redoxeconomie – gebruik van zo weinig mogelijk/geen beschermende groepen – one-pot-reactie – strategische bindingsvorming in de laatste stadia van de synthese – startproduct-georiënteerde synthese – cascade-reactie – bidirectionele synthese – reconnectieve strategie – transform-georiënteerde synthese – gewaagde eerste stap met laag rendement – partiële synthese*
- Bedenk een tweetal plausibele totaalsynthesen voor onderstaande bouwsteen (het basisskelet van het natuurproduct hyperpapuanone) en beschrijf welke sequentie uw voorkeur uitdraagt (en geef aan waarom). De synthese mag racemisch gebeuren, maar moet starten vanuit achirale bouwstenen die ten hoogste 6 koolstofatomen bevatten.



- Onderstaande structuur werd gebruikt als een sleutelintermediair bij de vorming van een guaianaterpeenskelet. Stel een mogelijke syntheseroute voor, vertrekkend vanuit achirale bouwstenen die ten hoogste 5 koolstofatomen bevatten. De synthese mag racemisch gebeuren, maar het is van belang dat de vicinale vinylsubstituenten in een *trans*-relatie op de ring komen te staan. Het is *in retrosynthetische zin* toegestaan om extra functionele groepen in te voeren om de synthese te vergemakkelijken.



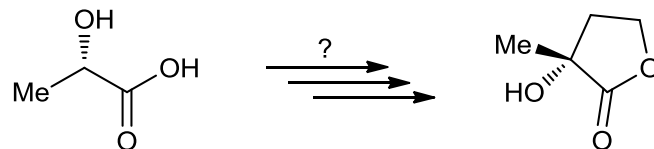
GEVORDERDE POLYMEERCHEMIE (F. Du Prez)

- Geef en bespreek in detail de definitie van biodegradeerbare polymeren. Duidt het verschil aan met de biogebaseerde polymeren.
- Geef de 4 klassen van biodegradeerbare polymeren. Bespreek van elke klasse een voorbeeld en geef de relevante chemische structuren.

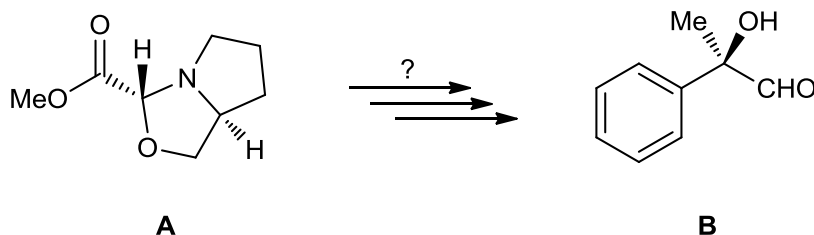
- Geef de definitie van klikchemie en bespreek in de context van de polymeerchemie. Welke zijn de extra aspecten met betrekking tot de polymeerchemie die toegevoegd kunnen worden aan de klassieke definitie volgens Barry Sharpless?
- Bespreek de thiol-een- en thiol-yn-reactie en geef met relevante structuren weer waartoe zij kunnen gebruikt worden. Geef aan in welke mate zij – in de context van polymeerchemie en in het bijzonder bij het verenigen van twee polymeerfragmenten – tot de klikchemie behoren. Bespreek bij thiol-een-reacties zowel de radicalaire als niet-radicalaire variant.
- Wat wordt bedoeld met de responsieve polymeren? Geef een overzicht van 4 externe stimuli die in de polymeerchemie gebruikt worden, bespreek elk met een voorbeeld (geef de relevante chemische structuren) en licht het onderliggend mechanisme toe.
- Bespreek hoe men functionaliteiten kan invoeren aan de hand van de polymerisatie en licht toe met voorbeelden.

ASYMMETRISCHE SYNTHESE (J. Van der Eycken)

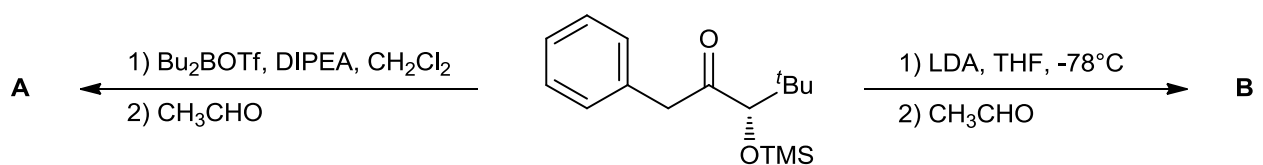
- Hoe zou men een volgende transformatie kunnen uitvoeren? Geef alle selectiviteitsaspecten.



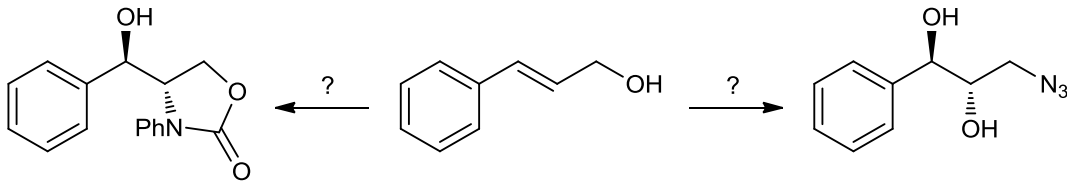
- Geef aan hoe men **A** kan omzetten in het enantiomeer zuivere aldehyde **B**. Bespreek de selectiviteitsaspecten. Hoe zou men het enantiomeer van **B** kunnen bereiden, daarbij vertrekkende van dezelfde startverbinding **A**? Hoe wordt **A** gesynthetiseerd?



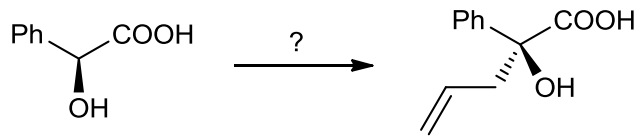
- Geef de structuur van de producten **A** en **B** die volgen uit de gegeven reactieomstandigheden, vertrekkend van een gemeenschappelijke precursor. Verklaar alle selectiviteitsaspecten en geef de bijbehorende transitietoestanden.



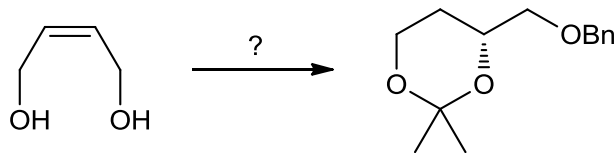
- Geef aan hoe de volgende transformaties worden uitgevoerd door gebruik te maken van een asymmetrische oxidatie. Geef de selectiviteitsaspecten weer (de transitietoestand voor de oxidatie dient niet gegeven te worden).



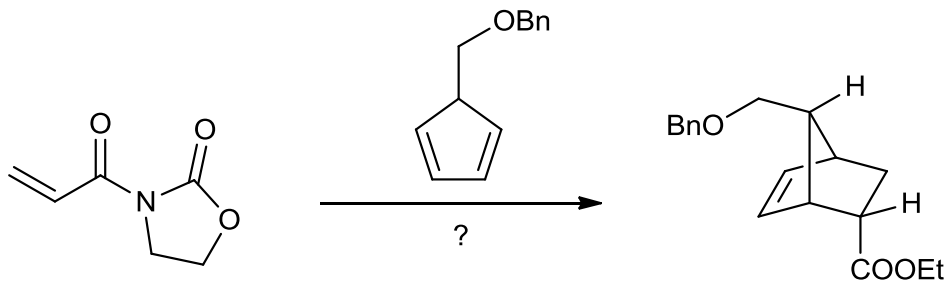
- Bespreek de volgende omzetting en de bijbehorende selectiviteitsaspecten.



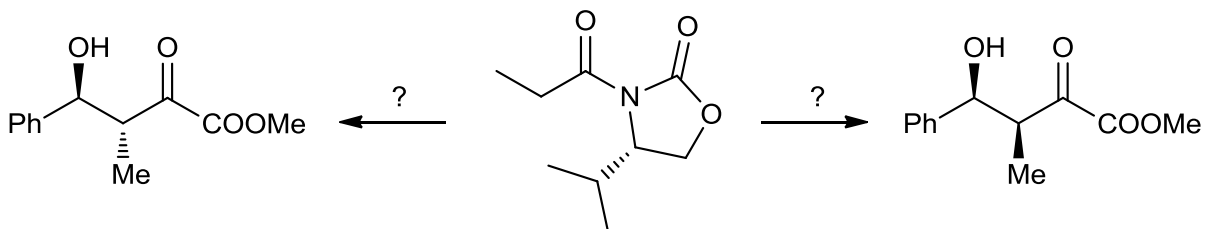
- Hoe zou men een volgende transformatie kunnen uitvoeren, gebruikmakende van een asymmetrische oxidatie als sleutelstap? Bespreek de selectiviteit.



- Geef aan welke katalysator men zou kunnen gebruiken om volgende transformatie uit te voeren. Geef de bijbehorende transitietoestand en bespreek alle selectiviteitsaspecten.



- Verklaar met bijbehorende transitietoestanden hoe men, uitgaande van de onderstaande gemeenschappelijke precursor, de twee volgende epimere eindproducten kan bekomen.



GESCHIEDENIS VAN DE CHEMIE (A. Adriaens, J. Martins, K. Strubbe & D. Segers)

GEDEELTE PROF. ADRIAENS

- De alchemie wordt vaak beschouwd als de rechtstreekse voorloper van de moderne chemie. Toch is deze visie te beperkt en dient het ontstaan van de chemie eerder gezien te worden als een samengang van diverse stromingen. Verklaar deze stelling.
- In welke opzichten was het Solvay-proces een verbetering ten opzichte van het Leblanc-proces voor de productie van alkali?

GEDEELTE PROF. STRUBBE

- Het aantal elementen groeide in de loop van de 18^e eeuw gestaag, maar vooral in de 19^e eeuw kwam er een expansieve groei van nieuw ontdekte elementen. Hoe kan deze trend verklaard worden? Geef drie experimentele technieken die hebben bijgedragen tot de ontdekking van nieuwe elementen, bespreek kort hun principe, situeer ze in de tijd en geef enkele voorbeelden van elementen die ermee ontdekt werden.
- Bespreek de invloed van de zuil van Volta op de ontwikkeling van de elektrochemie in het algemeen. Verklaar waarom Humphrey Davy tot de vaststelling kwam dat water onder invloed van elektrische stroom enkel en alleen gesplitst wordt in waterstof- en zuurstofgas, terwijl gelijkaardige experimenten in die tijdperiode aantoonde dat naast waterstofgas ook een base ontstond en naast zuurstofgas ook salpeterzuur werd gevormd.

GEDEELTE PROF. MARTINS

- De organische chemie heeft zich aan een veel trager tempo ontwikkeld in vergelijking met de anorganische chemie. Verklaar dit en bespreek de verschillende theorieën en gebeurtenissen, inclusief de voornaamste wetenschappers in deze context, die hebben bijgedragen tot de ontwikkeling van de organische chemie.
- August Kekulé wordt beschouwd als de vader van de moderne structuurchemie. Waarin verschilt de structuurchemie van de voorgaande theorieën? Bespreek de rol van Kekulé in dit verhaal.

CHEMIE DER NATUURPRODUCTEN (G. Verniest, VUB)

- Bespreek de biosynthese van isopreen, als belangrijke uitgangsverbinding voor de synthese van terpenen.
- Bespreek de synthese van shikiminezuur uit fosfo-enolpyruvaat en erythrose-4-fosfaat.
- Bespreek de biosynthese van α -ketoglutaarzuur en bespreek diens rol in de Krebscyclus.

- Bespreek de biosynthese van de chinolizidines en indolizidines uit lysine.
- Bespreek de aldol- en Claisenreactie in biologische systemen. Geef het mechanisme van de β -oxidatie van vetzuren en bespreek de rol van de retro-aldol-reactie hierin.
- Bespreek volgende begrippen aan de hand van een aantal kernwoorden:
 - Strychnine
 - Pijlgifkikkers
 - Prostaglandines
 - Herbiciden
 - Vitamine A
 - Morfine
 - Feromonen
 - Kairomonen
 - Pyrethroïden
 - Proto-alkaloïden
 - Indoolalkaloïden
 - Allomonen
 - Anthocyanidines
- Structuren verbinden met hun bio-activiteit (of een omschrijving daarvan): bv. kinine, jasmon, norgestrel, prostaglandine, sulfonamide-antibioticum, β -lactamen, vitamine A, vitamine K, glufosinaat, strychnine, LSD, 2-octenal, griseofulvine, morfine, permethrine, bombykol, grandisol, erythronolide B, clavulaanzuur, precoceen 1, anthocyanidine, astaxanthine, ...
- Mechanismes van de behandelde totaalsynthesen:
 - Mitsunobu-inversie (waarom wordt een zuur toegevoegd?)
 - Corey-Fuchs-reactie
 - Parikh-Doering-oxidatie
 - Birch-reductie (verklaar de regioselectiviteit aan de hand van het mechanisme)
 - Darzens-condensatie
 - Aromatische alkylering en Fries-omlegging
 - Regitz-diazotransfer
 - Oxidatie met Dess-Martin-perjodinaan (geef ook de synthese van dit reagens)
 - Sharpless-epoxidatie (geen transitietoestand)
 - Ireland-Claisen-omlegging van een allylische silylenolether
 - Tsuji-Trost-reactie
 - Oppenauer-oxidatie (versus Meerwein-Ponndorf-Verley-reductie; bespreek de rol van het keton dat toegevoegd wordt)