



Analytische Chemie IV

- Onder welke voorwaarde(n) is de toename van het aantal tellen met een GM-teller verwaarloosbaar? (effect <1%)
 - Onder welke voorwaarde(n) mag je de dode tijd bij een GM-teller verwaarlozen? (effect <1%)
 - L(C) en L(D) uitwerken voor een ongepaarde meting.
 - We wensen een tracerstudie uit te voeren met een molecule die gemerkt is met ^{64}Cu . Kan je die maken door 2mg Cu te bestralen in de kernreactor van de universiteit? Bespreek de radionuclidische onzuiverheid kwalitatief. Bereken A en de molaire activiteit van de gemerkte molecule, 1 dag na de bestraling.
 - woordjes verklaren: IRMA, ALARA, Biologische halveringstijd, Effectieve halveringstijd, SPECT, PET, FDG, Rate meter, LD 50(30), L(D), L(C), Paarvorming, Dracht, Stoppend vermogen, Stochastische effecten van straling, LET, SCA (\Rightarrow EKA), Niet stochastische effecten, Annihilatie, Photomultiplier, EV, Conversie elektron, NCA, Coulomb-barrière, detectieëfficiëntie, kleurdoving, life timer, range, thick target yield
 - Engelse tekst
-



Anorganische Chemie III

Deel I (Prof. Bultinck)

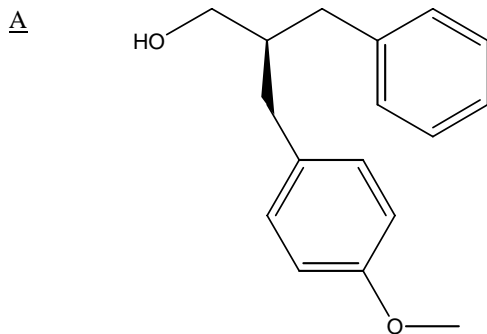
- Bespreek in detail het Frank-Condon principe en de Frank-Condon factor en leg uit hoe die ons informatie kan verschaffen i.v.m. MO's.
- De elektronenconfiguratie van een molecuul B_2 is $(1\sigma_g)^2, (1\sigma_u)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2, (1\pi_u)^1, (1\pi_u)^1$. Geef de termsymbolen. Stel dat een elektron verwijderd wordt uit het $1\sigma_g$ orbitaal, hoe zien de termsymbolen er nu uit? Hoeveel banden verwacht je in het PES spectrum?
- Construeer aan de hand van de "onvolledige projectieoperator" het MO schema van C_4H_4 . Gegeven: de karaktertabel van puntgroep C_4 .

Deel II (Prof. Verpoort)

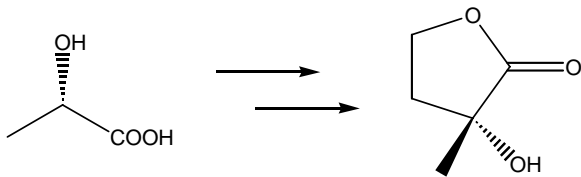
- Bespreek de carbonylcomplexen.
- Je krijgt 4 keer een combinatie van 1 transitiemetaal en een paar liganden (waar niets bijstaat van ladingen of zo). Het is de bedoeling een mogelijke structuur te tekenen waarbij er in totaal $18e^-$ rond het metaal zitten en ieder ligand minstens één keer gebruikt wordt. Je mag ieder transitiemetaal ook slechts maximum 2 keer gebruiken. Je moet tonen hoe je de elektronen telt van je vooropgestelde structuur en je moet oxidatietoestanden van de metalen weergeven en ladingen + aantal elektronen van ieder ligand. Vb: Co, CH_3 , Br, Cp.
- Je krijgt 4 keer twee transitiemetaalcomplexen met een CO binding in. Je moet voor ieder paar uitmaken welke van de twee complexen de hoogste IR CO strekkingsvibratie gaat hebben. Uit de redeneringen zou ook voor ieder paar moeten uitgemaakt worden welk complex de sterkste M-CO binding heeft.
- Bespreek de carbeenliganden.

Asymmetrische Synthese

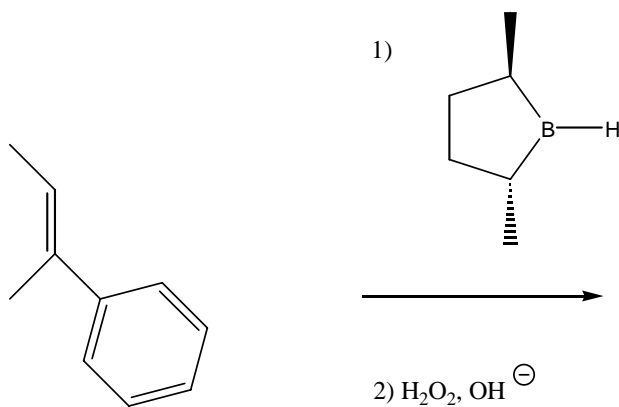
- Stel een asymmetrische synthese op van A. Verklaar alle selectiviteitsaspecten.



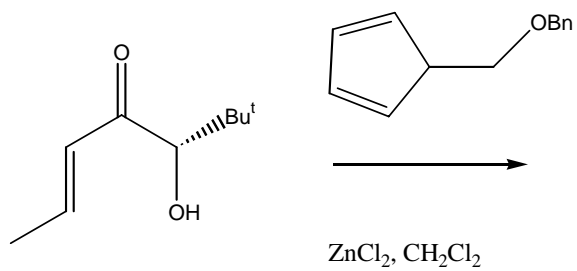
- Stel een synthese op voor volgende omzetting.



- Wat verwacht je als eindproduct en leg uit waarom.



- Wat verwacht je als eindproduct en wat is de rol van het ZnCl_2 ?





Fysische Chemie III

- Een carbonzuurverbinding + R(1)NH₂ + R(2)CHO + R(3)NC → die verbinding gesubstitueerd met die drie R groepen (reactieomstandigheden: EtOH en 90°C). Vraag: Hoe zou je deze reactie beter laten verlopen? Bespreek de strategie. (Het is een Ugi reactie).
 - Drie soorten linkers: geef soort, naam en afsplitsingsmethode.
Dan is er een bepaalde reactie gegeven en wordt er gevraagd welke van de drie linkers je het best zou gebruiken voor deze reactie en waarom.
 - Lipinsky regels (uit die voordracht)
 - Leg uit hoe de reactiesnelheid in homogene systemen afhangt van de afstand en van de herrangschikkingsenergie bij elektrontransferreacties.
 - Leid de uitdrukking af voor de evenwichtsconstante van reactie $A \rightleftharpoons B$ waarbij het verschil in nulpuntsenergie tussen A en B ΔG^\ddagger_0 bedraagt. Toon aan hoe die evenwichtsconstante afhangt van de verhouding van de partitiefuncties en van de ΔG^\ddagger_0 . Bespreek de temperatuursafhankelijkheid van de K voor een systeem waar q_A gelijk is aan 1 en waar q_B zeer groot is.
-



Gevorderde Chromatografie

- Je krijgt kolomlengte, interne diameter, snelheid mobiele fase, N₂ als dragergas en als stationaire fase een cyanopropylsilicone. En je krijgt ook het waargenomen plaatgetal.
 - a) Bereken het theoretische plaatgetal.
 - b) Hoe komt het dat je slechts 45000 bekomt in realiteit.
 - c) Wat kan je eraan doen om dat theoretische plaatgetal te bekomen.
 - d) Wat is cyanopropylsilicone (er stond natuurlijk niet in de opgave dat dit de stationaire fase was; dit woord stond gewoon vermeld in de opgave zonder dat er nog iets bij stond)
 - e) Welke oplossing kan je ermee scheiden (hier moest je enkel antwoorden dat je hiermee oplossingen kan scheiden die daar die specifieke interacties mee ondergaan.
- Je hebt LC, GC, SCF. Bespreek resolutievergelijking in functie van de selectiviteit en de efficiëntie voor deze verschillende technieken. Wat zijn de recente trends om de efficiëntie te verbeteren bij LC
- Welke technieken kan je gebruiken om aminozuren te scheiden.
- Bespreek het ionisatiesysteem bij LCMS ; wat zijn de problemen en dergelijke. Wat is het verschil met GC?
- Wat is MEKC?
- Wat kan je doen om de analysesnelheid te verbeteren bij GC met een behoud van efficiëntie.



Inleiding tot de Polymeerwetenschap

- Bij de polyurethanen onderscheidt met oa. polyether- en polyesterpolyurethanen. Geef voor elk type, één methode om een polyether-diol, resp. een polyester-diol prepolymer te bereiden. Beschrijf kort hoe men uitgaande van deze diolen en polyurethaan kan bereiden. (er scheelt iets aan die zin, wat het juist moet zijn weet ik niet, waarschijnlijk ...van deze diolen (een) polyurethaan kan bereiden)
- Een belangrijke groep polymeren worden bereid door radicalaire polymerisatie van vinylmonomeren. De eigenschappen van het eindproduct kunnen afgesteld worden op de specificaties van "de klant" door middel van copolymerisatie. Schets de copolymerisatiecurve voor: a) $r_1 > 1$ en $r_2 < 1$ b) $r_1 > 1$ en $r_2 > 1$
- Bepreek een methode om een entcopolymer te synthetiseren met als hoofdketen polymethylmethacrylaat en als ent: polystyreen.
- Bij de karakterisatie van polymeren is het moleculair gewicht één belangrijke karakteristiek. Bespreek hoe de viscositeitsmetingen informatie kunnen verstrekken omtrent het MW van een polymeer.
- Als polyether wordt vaak gebruik gemaakt van ethyleen oxide (EO) en propyleen oxide (PO). Bespreek de synthese van een: random EO-PO copolymer en HO-PEO-PPO-PEO-OH, A-B-A blok copolymer. Bespreek hier telkens hoe je het MW onder controle houdt.
- Leg het principe uit van Differentiële Scanning Calorimetrie (DSC). Schets het thermogram voor een polymeer (T_g : 25°C, T_m : 250°C) dat langzaam wordt opgewarmd van -50°C tot 280°C om vervolgens weer langzaam afgekoeld te worden van 280°C tot -50°C.
- Leg uit hoe je een polymeer van urethaan kan bekomen vanuit een polyether prepolymer en MDI.
- Bespreek een methode om een entcopolymer te synthetiseren met als hoofdketen PMMA en als ent polystyreen.
- Bespreek hoe viscositeitsmetingen informatie kunnen verstrekken omtrent het MW van een polymeer.
- Bespreek de radicalaire polymerisatie en vermeldt hierbij
 - a) de verschillende stappen in het polymerisatieproces
 - b) de werking van een redox initiator
 - c) de mogelijkheid om door toevoegen van een transferreagens macromeren te synthetiseren
- Schets de copolymerisatiecurve voor
 - a) $r_1 > 1$ en $r_2 < 1$
 - b) r_1 en r_2 zeer klein
 - c) vermeldt voor beide gevallen hoe de samenstelling van het copolymer er zal uitzien indien er kwantitatieve omzetting is van beide monomeren naar polymeer
- Bespreek het principie van de bepaling van het MW van een polymeer d.m.v van GPC en leg hierbij uit hoe het datasysteem uit de meetgegevens M_n en M_w berekent.
- A-B-A blokcopolymeren van het type HO-PEO-PPO-PEO-OH worden veel gebruikt in de industrie (als tensioactief of als bouwsteen van polyurethanen). Hoe kan men een dergelijk blokcopolymer synthetiseren en hoe kan de lengte van de blokken gevarieerd worden? (PEO = polyethyleenoxide, PPO = polypropyleenoxide)



- Bespreek de verschillende stappen van de radicalaire polymerizatie. Vermeldt hierbij de rol van
 - a) een transferreagens
 - b) een inhibitor
- Bespreek de synthese van polyethyleentereftalaat. Beschrijf hierbij van welke factoren het MW afhangt. Hoe kan een PET met gewenst gemiddeld MW en met COOH eindgroepen gesynthetiseerd worden?
- Bespreek hoe d.m.v. viscositeitsmetingen het MW van een nieuw (tot voorheen onbekend) polymeer kan bepaald worden
- Geef een synthesemethode voor: $\text{Me}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- Wat is :
 - a) een isotactisch polymeer
 - b) een thermoplastisch polymeer
 - c) interne verweking
- Bespreek de synthese van :
 - a) polyethyleentereftalaat
 - b) polyurethanen
- Schets de copolymerizatiecurve voor
 - a) $r_1 = 0$ en $r_2 = 0$
 - b) $r_1 > 1$ en $r_2 < 1$
- Bespreek hoe uit een GPC-chromatogram M_n en M_w worden berekend
- Schets het DSC thermogram voor een polymeer met $T_m = 260$ en $T_g = 20^\circ\text{C}$ dat
 - a) vanaf -100° langzaam wordt opgewarmd tot 300°C
 - b) vanaf 300°C langzaam wordt afgekoeld
 - c) vanaf 300°C zéér snel wordt afgekoeld (gequenched) en daarna terug vanaf -100°C langzaam wordt opgewarmd
- Bone cement is a two-component system consisting of a PMMA-powder containing benzoylperoxide, zirconium carbonate, chlorophyll and gentamycin. The second component is a liquid mixture of MMA and dimethyltoluidine. Upon mixing of both components a hardening occurs. What is going on : explain the hardening process and comment the role of the various products in each component.
- Biodegradable polymers are often used in medicine: e.g. as sutures, screws, bone lates. One interesting family of biodegradable polymers are the polyesters based on glycolic acid and lactic acid. Give the general structure of these homo- and copolymers. Explain how the rate of degradation can be adjusted according to the application.
- In tissue engineering, cell adhesion to the scaffold is important. How can this be stimulated?

Questions related to the course BIOMATERIALS

1. Poly(ethylene terephthalate) (PET) is a widely used polymer. Can you give the general structure of PET? What are the starting materials to produce PET? Can you describe the synthesis of a polyether-polyurethane whereby the polyether is a PEO-PPO-PEO diol?
2. Polyurethanes are important technical polymers. Can you explain in a general reaction scheme how polyurethanes are prepared? What are the building blocks?
3. Nylons are important materials for a number of technical applications, including medical applications. What is nylon 6,6? What are the building blocks?



4. Polymethylmethacrylate (PMMA) is an important representative of the family of vinyl polymers.
Give the general structure of PMMA and describe how PMMA is prepared starting from MMA : what are the steps in the polymerization process?
5. For the initiation of the radical polymerization of vinyl monomers (e.g. MMA) one can use, among others, a peroxide, a redox-initiator or a photo-initiator.
Explain how a redox-initiator and a photo-initiator work.
6. Is the composition of a copolymer always identical to the composition of the comonomer feed? What parameter is controlling the structure of the copolymer?
What is a copolymerization curve?
7. Polymers can be prepared by emulsion polymerization : explain how an emulsion polymerization proceeds.
8. An important characteristic of a polymer is the molecular weight. Explain how the M_n and M_w can be determined by gel permeation chromatography (GPC).
9. The mechanical properties of a polymer vary with temperature. Polymers can occur in different phases. Explain the phase transitions for an amorphous polymer and for a semi-crystalline polymer.
10. One method to determine the phase transitions of a polymer is differential scanning calorimetry (DSC). Explain the principle of this method.
11. The T_g of a polymer (e.g. PVC) can be adjusted by adding a plasticizer. What is the role of a plasticizer? Can plasticizers cause problems if applied
-



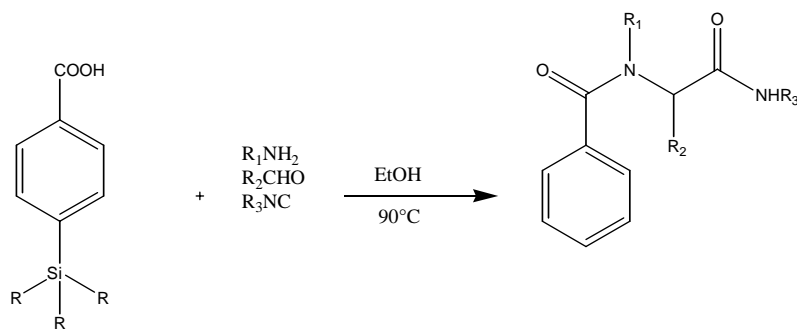
Milieu en Veiligheid

Eigenlijk is de hele cursus 1 examenvraag. Toch maar een overzicht om een idee te krijgen.

- Compostering
 - Bhopal India
 - De drie zuiveringstrappen bij water, een overzicht.
 - De effecten van luchtverontreiniging op materialen.
 - Deeltjesgroottedistributie in water.
 - Verloop van SO₂ en NO_x over de laatste 20 jaar verklaren.
 - Verbrandingsovens.
 - Cyclonen
 - Tertiaire behandeling bij waterzuivering
 - Vraag uit veiligheid
 - Eutrofiëring
-

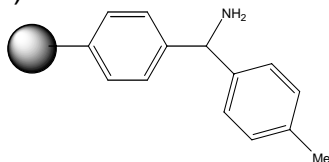
Organische Chemie IV

- Een carbonzuurverbinding + $R(1)NH_2$ + $R(2)CHO$ + $R(3)NC \rightarrow$ die verbinding gesubstitueerd met die drie R groepen (reactieomstandigheden: EtOH en $90^\circ C$). Vraag: Hoe zou je deze reactie beter laten verlopen? Bespreek de strategie. (Het is een Ugi reactie).
- Drie soorten linkers: geef soort, naam en afsplitsingsmethode.
Dan is er een bepaalde reactie gegeven en wordt er gevraagd welke van de drie linkers je het best zou gebruiken voor deze reactie en waarom.
- Lipinsky regels (uit die voordracht)
- Hoe zou je deze reactie beter laten verlopen? Bespreek de strategie.

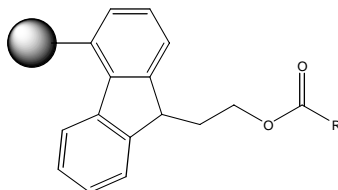


- Gegeven:

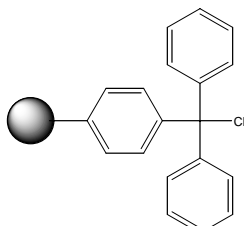
a)



b)



c)

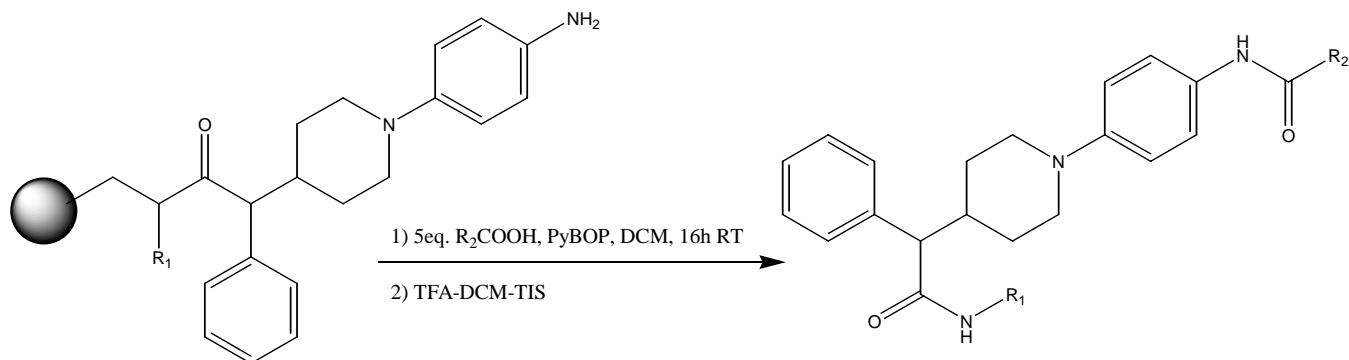


Geef voor elke linker: soort, naam en afsplitsingsmethode.

Er is een bepaalde reactie gegeven en de vraag is welk van de 3 bovenstaande linkers je zou gebruiken en waarom.

- Vraag over de voordracht tijdens het jaar: Lipinski regels

- Illustreer aan de hand van een voorbeeld het voordeel van de split mix methode in tegenstelling tot de parallele methode voor de synthese van een bibliotheek.



- Welk soort reactie is dit? Geef het mechanisme.
 - Welke linker zou kunnen gebruikt zijn? (geef afsplitsingsmechanisme)
 - Hoeveel verschillende producten worden er gevormd als R_2 : Et, nPr, Me, nBu en R_1 : 4 verschillende aromatische verbindingen zijn?
- Hoe zou je de reactie effectiever laten verlopen? R_1 + overmaat reagens → Product (Dit had te maken met scavengers en het afvangen van de overmaat reagens.)



Polymeerchemie

- Kinetiek ATRP afleiden en geef een methode om transfer op te sporen.
 - Op welke verschillende manieren kan je een netwerk vormen. Leid de formule van Carothers af voor polymeernetwerken en pas deze toe op novolacs. Leg ook kort het verschil uit tussen resolen en novolacs.
 - Bespreek dampdrukosmetrie.
 - Je krijgt een figuur uit een artikel en je moet dit bespreken. (Bij ons was het een figuur over levende anionische en kationische polymerisaties die gebruikt werden om oppervlakten te modificeren.
 - Verklaar kort (max 1 blz/begrip) de volgende begrippen:
 - a) trommsdorfeffect
 - b) FT-IR interactiespectrum
 - c) zimm-diagramma
-



Polymeermaterialen

- Beschrijf de verschillende gedragingen van een polymeer in zijn smelt. Beschrijf dit gedrag zowel in functie van de afschuifsnelheid als in functie van de tijd. Geef ook de invloed van het moleculair gewicht op de viscositeit.
 - Bewijs dat de kristaldikte afhankelijk is van de graad van onderkoeling. Je moest ook aantonen in welk temperatuursgebied je kristalgroei had.
 - Geef het verloop van $\text{Log } E$ in functie van de tijd voor een niet-ge vulcaniseerd, een licht vernet en een sterk vernet polymeer. Verklaar de trends in ligging van T_g en verklaar ook het verschil in hoogte van $\text{Log } E$ bij de verschillende polymeren in de rubbertoestand. Wat gebeurt er met een sterk vernet polymeer na T_g .
 - Geef een model weer voor spanningsrelaxatie en verklaar dit fenomeen ook.
 - Bespreek viscoelastische breuk en verklaar kort wat de WLF-theorie hier kan doen. Verklaar kort wat je met WLF kunt doen.
-