

TEOREETILINE VOOR



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Üldised juhised

- Selles teooriavooru ülesannete vihikus on 61 lehekülge.
- Sa võid alustada kirjutamist kohe, kui antakse märguanne “START”.
- Sul on ülesannete lahendamiseks 5 tundi.
- Kõik vastused tuleb kirjutada selge käekirjaga ja pastakaga ainult selleks ettenähtud kastidesse ülesannete vihikus. Vastuseid, mis on kirjutatud kastist väljapoole ei hinnata.
- Mustandipaberina võid kasutada selle vastuste vihiku lehtede tagakülgi, kuid pea meeles, et väljapoole ettenähtud kaste kirjutatut ei hinnata.
- Kasuta kirjutamiseks ja lahendamiseks ainult sulle antud pastakat ja kalkulaatorit.
- Ametlik ingliskeelne versioon on saadaval ainult soovi korral ülesannetega tutvumiseks.
- Kui soovid ruumist lahkuda (nt tualetti minekuks, söögi- või joogipausiks), siis tõsta vastav IChO kaart. Võistlust valvav isik saadab sind ruumist välja.
- Kui soovid muuta valikvastustega küsimuste vastuseid, siis värvi vale vastusega kast üleni ära ja joonista selle kõrvale uus tühi vastusekast.
- Võistluse valvaja annab teada, kui teooriavooru lõpuni on jäänud 30 minutit.
- Lõpeta töö koheselt pärast märguannet “STOP”. Kui viivitad töö lõpetamisega rohkem kui 30 sekundit, tühistatakse sinu teooriavooru tulemus.
- Pärast märguannet “STOP”, pane ülesannete vihik tagasi ümbrikusse. Istu rahulikult oma kohal, kuni võistluse valvaja tuleb sinu juurde ja sulgeb ümbriku ning korjab selle ära.

OLGE TUBLID!

Sisukord

Teooriavor koosneb 9 eraldiseisvast ülesandest. Ülesannete kaalud on toodud järgnevas tabelis.

Ülesanne T1: Lõputute seintega potentsiaaliauk ja butadieen	(6%)	lk 8
Ülesanne T2: Vesiniku tootmine vee lagundamisel	(7%)	lk 13
Ülesanne T3: Hõbekloriidist	(5%)	lk 19
Ülesanne T4: Püssirohust joodi avastamiseni	(7%)	lk 24
Ülesanne T5: Asobenseeni– β -tsüklodekstriini kompleksid nanomasinate loomiseks	(8%)	lk 30
Ülesanne T6: Plokk-kopolümeeride iseloomustamine	(8%)	lk 39
Ülesanne T7: [2]katenaani ringliikumine	(6%)	lk 47
Ülesanne T8: Inositolide tuvastamine ja süntees	(6%)	lk 52
Ülesanne T9: Levobupivakaiini süntees	(7%)	lk 57

Füüsikalised konstandid ja valemid

Eelda, et vesilahuses olevate osakeste aktiivsused on võrdsed nende vastavate kontsentratsioonidega mol L⁻¹. Valemite lihtsustamiseks on ära jäetud standardne kontsentratsioon $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Avogadro arv:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universaalne gaasikonstant:	$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standardrõhk:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosfäärirõhk:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Celsiuse skaala nullpunkt:	$273,15 \text{ K}$
Faraday arv:	$F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Vatt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilovatt-tund:	$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Plancki konstant:	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Valguse kiirus vaakumise:	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementaarlaeng:	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektronvolt:	$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Elektriline võimsus:	$P = \Delta E \times I$
Kasutegur võimuste järgi arvutatuna:	$\eta = P_{\text{kasulik}}/P_{\text{rakendatud}}$
Planck-Einsteini võrrand:	$E = hc/\lambda = h \nu$
Ideaalgasi olekuvõrrand:	$pV = nRT$
Gibbsi vabaenergia:	$G = H - TS$

Reaktsioonijagatis Q reaktsiooni
 $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$
 jaoks:

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Henderson–Hasselbalchi võrrand:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernst–Petersoni võrrand:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

kus Q on redutseerumise
 poolreaktsiooni jagatis

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Beer–Lamberti seadus:

$$A = \epsilon l c$$

Integreeritud kiirusvõrrandid:

- Nullindat järku:
- Esimest järku:
- Teist järku:

$$\begin{aligned} [\text{A}] &= [\text{A}]_0 - kt \\ \ln[\text{A}] &= \ln[\text{A}]_0 - kt \\ 1/[\text{A}] &= 1/[\text{A}]_0 + kt \end{aligned}$$

Esimest järku reaktsiooni poolestusaeg:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Arvkeskmine molaarmass M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Masskeskmine molaarmass M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

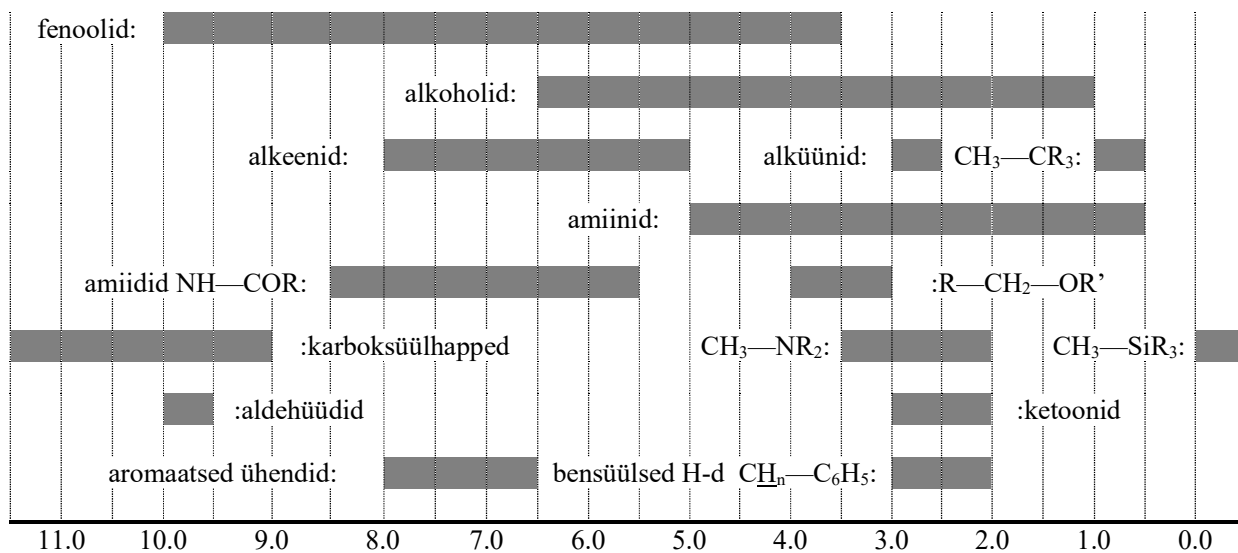
Polüdisperssuse aste I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Perioodilisustabel

1																	18				
1 H 1.008		2											13		14	15	16	17	2 He 4.003		
3 Li 6.94		4 Be 9.01													5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95		
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80		
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3		
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -		
87 Fr -		88 Ra -		89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -		



^1H NMR**Vesiniku keemilised nihked (mõõdetud ppm-ides / TMS)****H-H lõhenemisparameetrid (Hz-ides)**

Vesiniku tüüp	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 vaba pöörlemine: 6-8 ax-ax (tsükloheksaan): 8-12 ax-eq või eq-eq (tsükloheksaan): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	vaba pöörlemine: < 0,1 teistel juhtudel (jäik): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	cis: 7-12 trans: 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0,5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0,5-2,5

eq = ekvatoriaalne, ax = aksiaalne

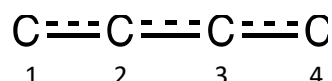
IR-spektroskoopia tabel

Võnkumine	σ (cm ⁻¹)	Intensiivsus
alkohol O—H valentsvõnkumine (stretching)	3600-3200	tugev
karboksüülhape O—H valentsvõnkumine (stretching)	3600-2500	tugev
N—H valentsvõnkumine (stretching)	3500-3350	tugev
$\equiv$ C—H valentsvõnkumine (stretching)	3300	tugev
=C—H valentsvõnkumine (stretching)	3100-3000	nõrk
C—H valentsvõnkumine (stretching)	2950-2840	nõrk
—(CO)—H valentsvõnkumine (stretching)	2900-2800	nõrk
C $\equiv$ N valentsvõnkumine (stretching)	2250	tugev
C $\equiv$ C valentsvõnkumine (stretching)	2260-2100	varieeruv
aldehüüd C=O valentsvõnkumine (stretching)	1740-1720	tugev
anhüdriid C=O valentsvõnkumine (stretching)	1840-1800; 1780-1740	nõrk; tugev
ester C=O valentsvõnkumine (stretching)	1750-1720	tugev
ketoon C=O valentsvõnkumine (stretching)	1745-1715	tugev
amiid C=O valentsvõnkumine (stretching)	1700-1500	tugev
alkeen C=C valentsvõnkumine (stretching)	1680-1600	nõrk
aromaatika C=C valentsvõnkumine (stretching)	1600-1400	nõrk
CH ₂ deformatsioonvõnkumine (bending)	1480-1440	keskmise
CH ₃ deformatsioonvõnkumine (bending)	1465-1440; 1390-1365	keskmise
C—O—C valentsvõnkumine (stretching)	1250-1050	tugev
C—OH valentsvõnkumine (stretching)	1200-1020	tugev
NO ₂ valentsvõnkumine (stretching)	1600-1500; 1400-1300	tugev

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1 6%	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Score												

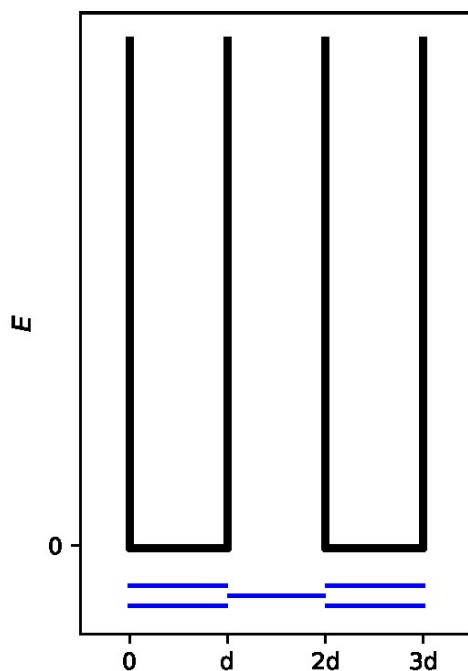
Ülesanne T1: Lõputute seintega potentsiaaliauk ja butadieen

Buta-1,3-dieeni molekuli kujutatakse sageli kujul, kus üksiksidemed vahelduvad kaksiksidemetega ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Butadieeni reaktsioonivõime ei ole selle kirjeldusega aga kooskõlas. Paremini kirjeldab reaktsioonivõimet struktuur, kus π -elektronid on jaotunud kolme sideme vahel:

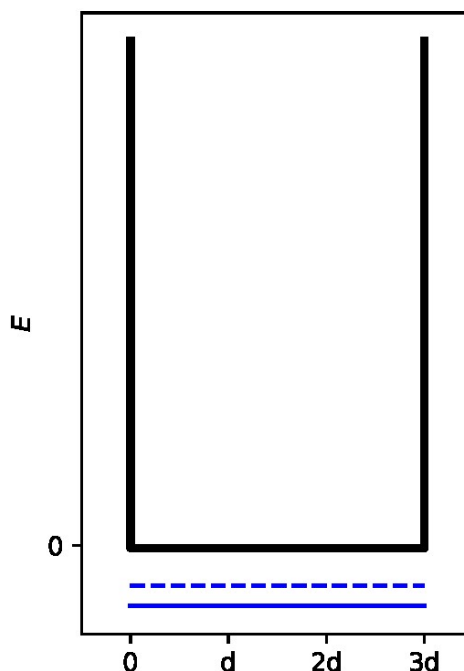


Seda süsteemi saab kujutada ühedimensionaalse lõputute seintega potentsiaaliauguna, kus leiduvad vabad elektronid. Elektroni energia lõputute seintega potentsiaaliaugus pikkusega L on $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, kus n on **nullist erinev** positiivne täisarv.

- Uuritakse kahte erinevat mudelit. **Skitseeri** järgnevatele joonistele **mõlema mudeli jaoks** vähemalt kolm madalaimat energiataset E_n , näidates energiatasemete suhtelist erinevust nii mudelisiselt kui ka mudelite vahel.



Mudel 1 (“lokaliseeritud mudel”): π -elektronid on lokaliseeritud äärmistele sidemetele ja paiknevad kahes erinevas lõputute seintega potentsiaaliaugus pikkusega d .



Mudel 2 (“delokaliseeritud mudel”): π -elektronid on molekulis delokaliseeritud ja paiknevad ühes lõputute seintega potentsiaaliaugus pikkusega $3d$.

2. **Paiguta** π -elektronid eelnevalt koostatud mudeli 1 joonisele ja avalda π -süsteemi koguenergia mudeli 1 järgi sõltuvalt h , m_e ja d väärtustest.

$$E(1) =$$

3. **Paiguta** π -elektronid eelnevalt koostatud mudeli 2 joonisele ja avalda π -süsteemi koguenergia mudeli 2 järgi sõltuvalt h , m_e ja d väärtustest.

$$E(2) =$$

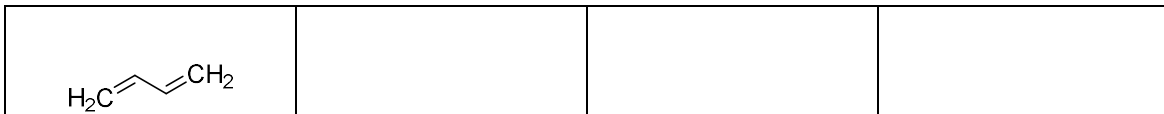
Selleks, et arvutada konjugatsioonienergiat, tuleb esmalt leida eteeni molekulide, milles oleks kokku sama palju π -elektrone kui vastavas π -süsteemis, energiate summa. Seejärel tuleb saadud energiate summa lahutada π -süsteemi koguenergiast.

4. **Avalda** butadieeni konjugatsioonienergia ΔE_c sõltuvalt h , m_e ja d väärtustest.

$$\Delta E_c =$$

Kuna mudelid 1 ja 2 lihtsustavad liialt elektronide jaotust butadieenis, koostati uus täpsem mudel.

5. **Joonista** kolm butadieeni täiendavat resonantsstruktuuri, kasutades Lewisi valemite joonistamise reegleid.



Võtmaks arvesse süsinikuaatomite paiknemist saab mudelit 2 edasi arendada mudeliks 3 järgnevalt:

- uus potentsiaaliaugu pikkus on L ja see asub x -teljel 0 ja L vahel;
- süsinikuaatomid on x -teljel asukohtades $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ and $7L/8$.

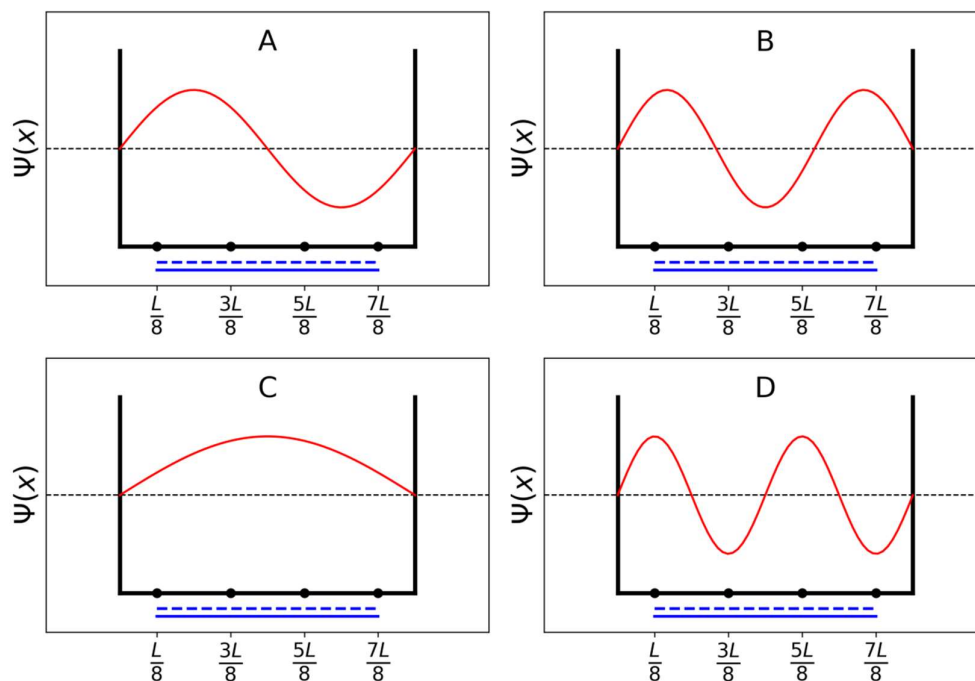
Iga taseme n jaoks on π -lainefunktsioon järgmine:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

ja π -elektronihedus süsteemi jaoks, mis koosneb N π -elektronist on:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Neli π -lainefunktsiooni, mis vastavad π -süsteemi molekuloorbitaalidele, on kujutatud all **juhuslikus järjekorras**:



6. **Järjesta** nelja π -lainefunktsiooni (E_A , E_B , E_C ja E_D) energiad.

$< \quad < \quad <$

7. **Kirjuta** butadieeni nende orbitaalide tähised (A, B, C või D), mis on täidetud elektronidega.

8. **Arvuta** mudeli 3 alusel π -lainefunktsioonide ψ_n väärtused täidetud energiatasemete jaoks ($n = 1$ ja $n = 2$) asukohtades 0 , $L/4$ ja $L/2$.

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

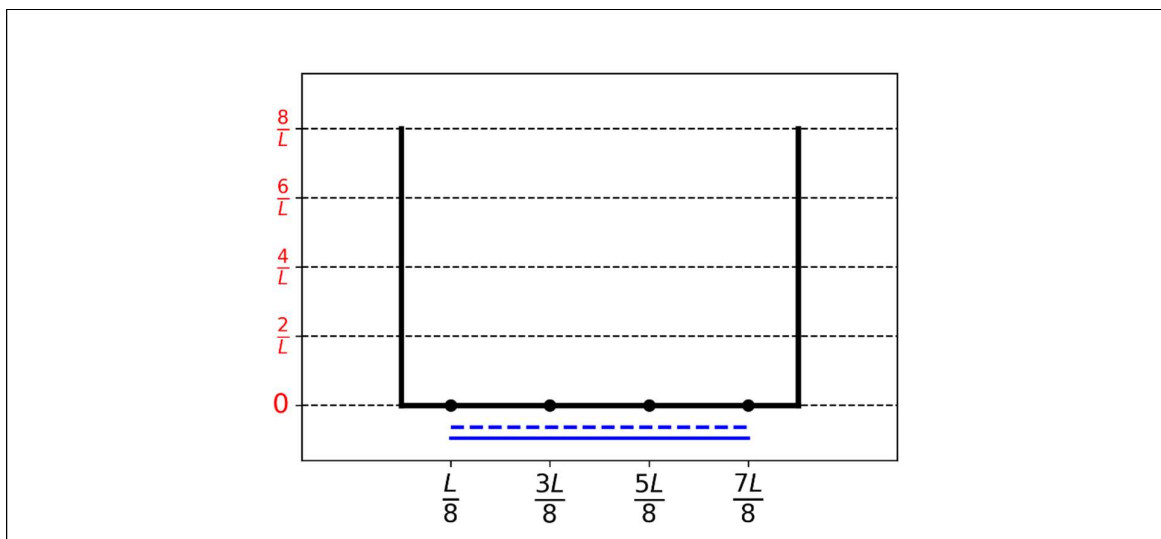
9. Toetudes mudelile 3, **arvuta** π -elektronihedus asukohtades 0, $L/4$ ja $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Skitseeri** graafikule π -elektronihedus 0 ja L vahel.



11. **Järjesta** järgmised CC-sidemed (süsinik-süsiniksidemed) (B1, B2, ..., B5) nende pikkuse kasvu järjekorras, kasutades sümboleid $=$ või $<$:

- B1: C1C2 butadieeni molekulis
- B2: C2C3 butadieeni molekulis
- B3: C3C4 butadieeni molekulis
- B4: CC etaani molekulis
- B5: CC eteeni molekulis

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2 7%	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Score											

Ülesanne T2: Vesiniku tootmine vee lagundamisel

Andmed:

Aine	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

Alternatiivina kütustele, mille põlemisel eraldub süsinikdioksiidi, on võimalik kasutada molekulaarset vesinikku (H₂). Seetõttu on oluline vähendada vesiniku tootmise hinda ja mõju keskkonnale. Praegusel ajal on vesiniku tootmiseks paljulubav tehnoloogia vee lagundamine.

1. **Kirjuta** vee lagundamisreaktsiooni tasakaalustatud võrrand, kasutades vee ees stöhhiomeetrilist kordajat 1.

2. Kasutades ainult sulle antud termodünaamilisi andmeid, **näita arvutustega**, kas antud reaktsioon toimub 298 K juures spontaanselt.

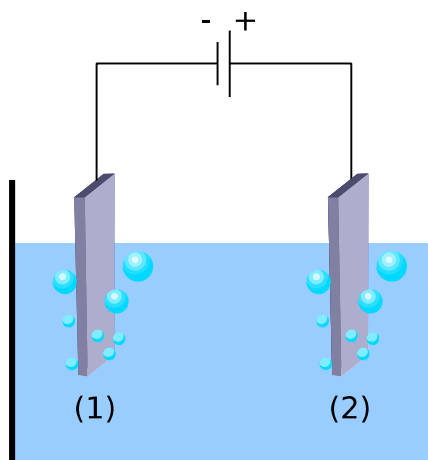
Arvutused:

Kas reaktsioon toimub spontaanselt?

☐ Jah

☐ Ei

Vett on võimalik elektrokeemiliselt lagundada, kasutades happelisse vesivanni sukeldatud kahte elektroodi, mis on ühendatud pingeallikaga (joonis 1). Protsessi käigus moodustuvad mõlemal elektroodil gaasimullid.



Joonis 1 – Vee lagundamine elektrokeemilises rakus.

3. **Kirjuta** mõlemal elektroodil toimuva poolreaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

Elektroodil (1):

Elektroodil (2):

4. **Tuleta**, milline peab olema rakendatav elektroodidevaheline pinge $\Delta E_{\text{applied}}$ võrreldes pingega ΔE_{th} (teoreetiliselt vajalik pinge, mis tuleb arvutada kasutades ainult sulle antud termodünaamilisi andmeid või küsimuse 2 vastust), et protsess oleks 298 K juures spontaanne (lähteained ja saadused on standardolekus). **Märgi** õige vastusega kast linnukesega ja **kirjuta** lõplik pinge arvväärus kolme komakohaga.

Arvutused:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$, kus ΔE_{th} V (kirjuta vastus kolme komakohaga)
☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

Kui sa ei suutnud leida ΔE_{th} väärtust, kasuta selles ülesandes edaspidi väärtust 1,200 V.

Reaalselt tuleb vee lagundamiseks kasutada kõrgemat pinget. Minimaalne pinge (ΔE_{min}), mis on vajalik vee lagundamiseks, kasutades Pt-katoodi, sõltub anoodist järgnevalt:

Anood	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

$\Delta E_{\min}$ ja ΔE_{th} vaheline erinevus põhjustab seadmes energiakadusid.

5. **Avalda** seadme kasutegur η_{elec} (vee lagundamiseks kasutatud osa kogu rakendatud võimsusest) sõltuvalt ΔE_{th} ja $\Delta E_{\min}$ väärtustest. Eeldades, et voolutugevus I on konstantne, **arvuta** vee elektrolüüsi kasutegur, kui kasutatakse Pt-katoodi ja Fe_2O_3 -anoodi. **Vali** kõige tõhusam anood.

$\eta_{\text{elec}} =$

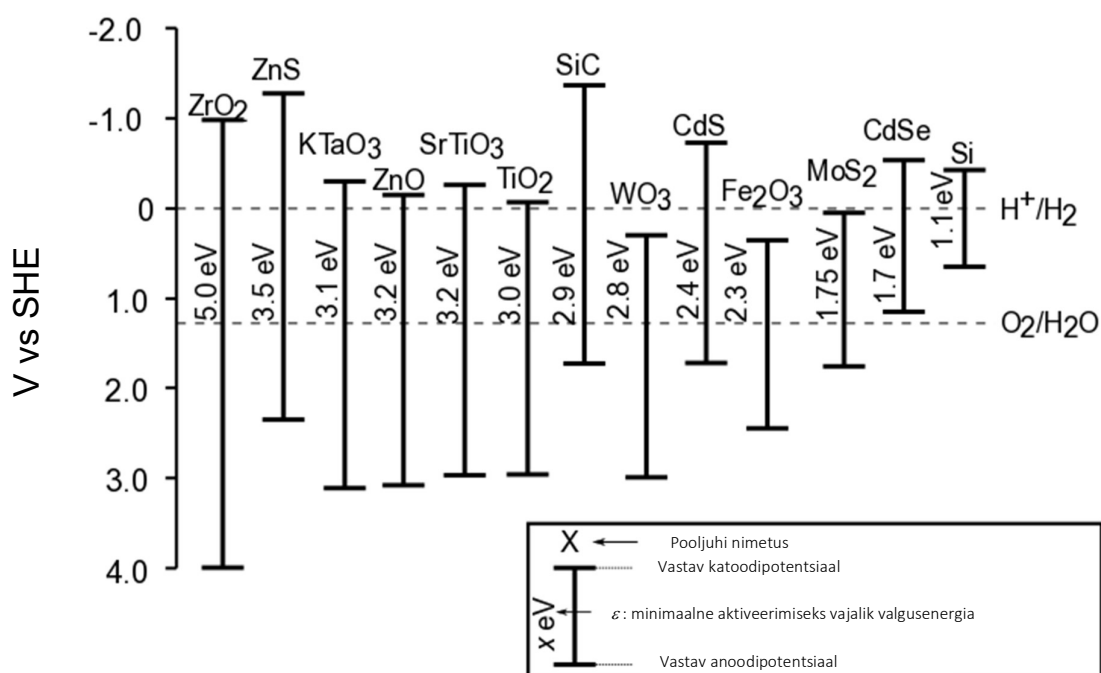
Kasutegur, kui kasutatakse Pt ja Fe_2O_3 elektroode:

$\eta_{\text{elec}} =$ %

Kõige tõhusam anood:

Kui sul ei õnnestunud leida η_{elec} väärtust, kasuta ülesandes edaspidi väärtust $\eta_{\text{elec}} = 75\%$.

Vett saab lagundada lisaks elektrolüüsile ka otseselt fotokatalüüsiga. Selleks kasutatakse pooljuhte, mis aktiveeruvad valguse neeldumisel.



Joonis 2 – Aktiveerumistingimus ja erinevate pooljuhtide vastavad elektroodipotentsiaalid. Katkendlikud jooned vastavad vee oksüdeerumise- ja redutseerumispotentsiaalidele. SHE – standardne vesinikelektrood.

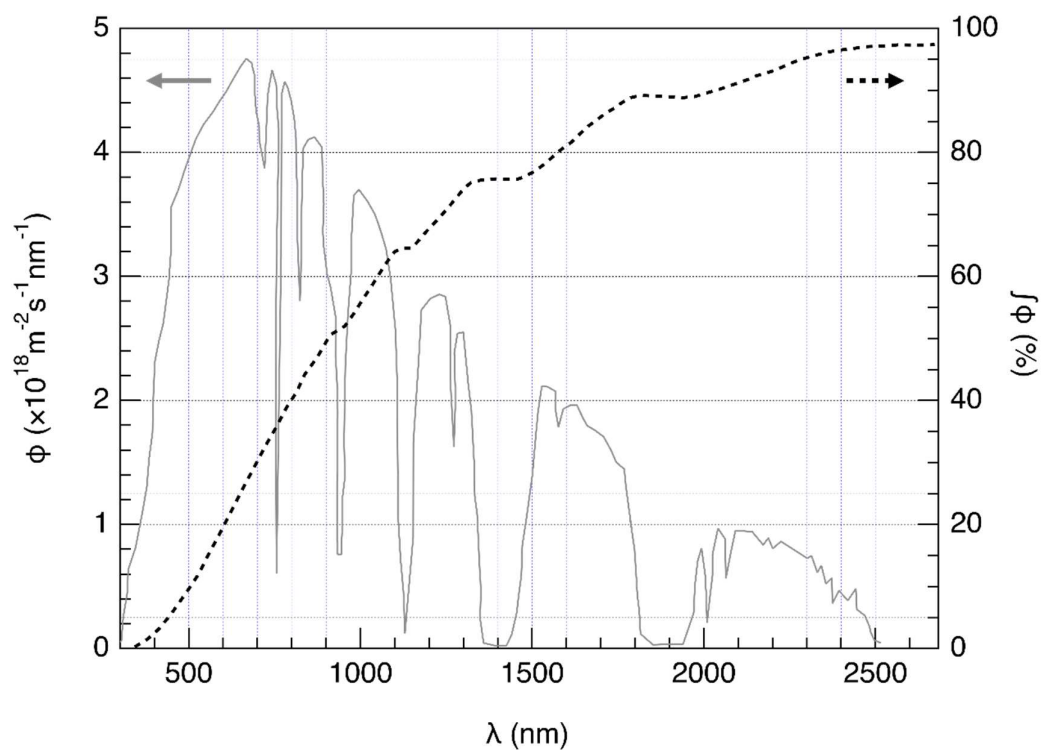


Fig. 3 – Vasak telg: päikesevalguse footonite voo spektraalne jaotus ϕ . Päikesevalguse footonite voog näitab pooljuhi pinnauhikule ühikulise aja jooksul langevate footonite arvu. Parema telg ja katkendlik joon: kumulatiivne päikesevalguse footonite voog (see osa footonite voost, mille lainepikkus on väiksem)

6. **Hinda**, kui suur osa päikesevalguse footonite voost aktiveerib järgmised pooljuhid: TiO_2 , CdS, Si. **Kirjuta välja** kõik võrrandid ja ühikud, mida kasutad arvutuste tegemisel.

Arvutused ja väärtuse leidmine:

	(Ligikaudne) aktiveeriv osa footonitevoost
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

Pooljuhi aktiveerimisel muutub selle pinnapotentsiaal, mistõttu saab seda vaadelda koosnevana kahest erineva potentsiaaliga elektroodist.

7. **Vali** loetelust pooljuht/pooljuhid, mis aktiveerituna saab/saavad vee lagundamisel olla samaaegselt nii anoodiks kui ka katoodiks. Kasuta joonisel 2 toodud andmeid.

☐ ZrO_2	☐ ZnO	☐ TiO_2	☐ WO_3
☐ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ Si

8. **Kirjuta**, milline pooljuht, mida saab kasutada vee lagundamisel samaaegselt nii katoodi kui anoodina, on kindla intensiivsusega päikesekiirguse juures kõige suurema kasuteguriga.

Pooljuhi uurimiseks kiiritati seda simuleeritud päikese kiirgusega $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja p_{atm} juures. Kiiritustihedusena kasutati $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ ja fotoelektroodi pindalaks oli $S = 16\text{ mm}^2$. Protsessil, mis kestis 1 tund (Δt), eraldus $V = 0,37\text{ cm}^3\text{ H}_2(\text{g})$.

9. **Arvuta** selle muundumise kasutegur η_{direct} .

Arvutused:

$\eta_{\text{direct}} =$ %

Kui sul ei õnnestunud leida väärtust η_{direct} , kasuta edaspidi selles ülesandes väärtust $\eta_{\text{direct}} = 10\%$.

Eelnevate andmete põhjal on võimalik omavahel võrrelda kahte vesiniku tootmise meetodit, milles kasutatakse päikeseenergiat: otsene fotokatalüüs ja kaudne fotoelektrolüüs, kus päikeseplatari on elektrolüüseri vooluallikaks. Kaubanduslike päikeseplatari kasutegur on umbes 20% ($\eta_{\text{panels}} = 20\%$).

10. **Võrdle** kahe erineva tootmisviisi kasutegureid η_{direct} ja η_{indirect} , kui elektrolüüsiks kasutatakse Fe_2O_3 - ja Pt-elektroode.

Arvutused:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3	Points	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Score													

Ülesanne T3: Hõbekloriidist

Andmed 298 K juures:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Kompleksühendi } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ \text{ püsivuskonstant: } \beta_n = 10^{7,2}$$

Elektroodipotentsiaalid standardse vesinikelektroodi suhtes:

$$\text{Ag}^+/\text{Ag(s)} \text{ standardpotentsiaal: } E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ potentsiaal merevees: } E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$$

Osa A: Tsitaadid Louis Joseph Gay-Lussac'i keemialoengust

Järgnevad tsitaadid mõnede hõbekloriidi omaduste kohta pärinevad Louis Joseph Gay-Lussac'i (prantsuse keemik ja füüsik, kes elas aastatel 1778–1850) keemialoengust.

Tsitaat A: „Ma räägin nüüd hõbekloriidist, mis on piimjasvalge tahkis. Seda saab kergesti valmistada vesinikkloriidhappe valamisel hõbenitraadi vesilahusesse.“

Tsitaat B: „Sellel soolal ei ole maitset, sest see on lahustumatu.“

Tsitaat C: See ühend on täiesti lahustumatu alkoholis ja isegi hapetes, välja arvatud kontsentreeritud vesinikkloriidhape, milles see kergesti lahustub.“

Tsitaat D: „Samas lahustub hõbekloriid hästi ammoniaagi vesilahuses.“

Tsitaat E: „Lisades lahusele hapet, mis reageerib ammoniaagiga, on võimalik hõbekloriid kergesti tagasi saada.“

Tsitaat F: „Kui sa võtad hõbedast kausi ja aurustad selles soolast merevett, saad ebapuhta naatriumkloriidi, mis on segatud piimjasvalge tahkisega.“

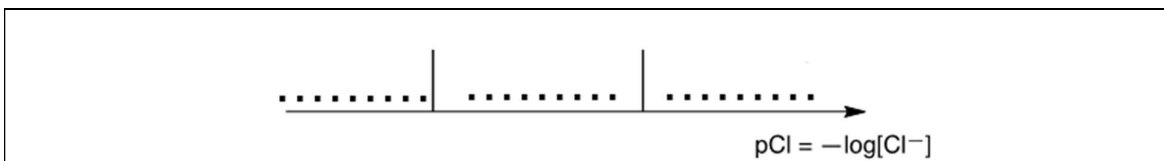
1. **Tsitaat A põhjal:** Kirjuta AgCl(s) sünteesi tasakaalustatud reaktsioonivõrrand.

2. **Tsitaat B põhjal:** Arvuta AgCl(s) lahustuvus s vees 298 K juures (mol L^{-1}).

Arvutused:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Tsitaat C põhjal:** Kloriidioonide kontsentreeritud lahuses moodustub kindla stöhhiomeetriaga (1:2) kompleksühend. **Kirjuta** järgmise kvalitatiivse telje (pCl kasvab vasakult paremale) igale punktiirjoonele vastava pCl juures peamiselt esinev hõbedatühend (lahustunult või tahkisena). pCl väärtuseid skaala äärmistes punktides ei ole vaja arvestada.



Tsitaat D põhjal: Lisades hõbekloriidile ammoniaagi vesilahust, moodustub kindla indeksiga (n) kompleksühend.

4. **Kirjuta** hõbekloriidist tekkiva kompleksühendi $[Ag(NH_3)_n]^+$ sünteesireaktsiooni tasakaalustatud võrrand ja **arvuta** sellele reaktsioonile vastav tasakaalukonstant.

Võrrand:

Arvutused:

$$K =$$

Kui sul ei õnnestunud leida K väärtust, võid kasutada edaspidi selles ülesandes väärtust $K = 10^{-3}$

5. 1 L veele lisati 0,1 mol hõbekloriidi ja nii palju ammoniaagi vesilahust, kuni tahkies oli täielikult ära reageerinud. Sellel hetkel oli lahuses $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Määra** kompleksühendi stöhhiomeetria. Lahjendusefekte ära arvesta.

Arvutused:

$$n =$$

6. **Kirjuta tsitaadis E** kirjeldatud reaktsioonile vastav tasakaalustatud võrrand.

7. **Kirjuta tsitaadis F** mainitud piimjasvalge tahkise moodustumise tasakaalustatud reaktsioonivõrrand, võttes arvesse, et merevesi on kergelt aluseline ja sisaldab rikkalikult dihapnikku ning et hõbe võib sellistes tingimustes dihapnikku redutseerida. Võrrandis on dihapniku ees stöhhiomeetriline kordaja 1. **Arvuta** selle reaktsiooni tasakaalukonstant 298 K juures.

Võrrand:

Arvutused:

$$K =$$

Osa B: Mohri meetod

Mohri meetod põhineb Cl^- kolorimeetrilisel tiitrimisel Ag^+ -ga kaaliumkromaadi (2K^+ , CrO_4^{2-}) juuresolekul. Tundmatu kontsentratsiooniga (C_{Cl}) $V_0 = 20,00$ mL naatriumkloriidi lahusele lisati kolm tilka (u 0,5 mL) K_2CrO_4 lahust kontsentratsiooniga $7,76 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} . Saadud lahust tiitriti hõbenitraadi lahusega (Ag^+ , NO_3^-), mille kontsentratsioon oli $C_{\text{Ag}} = 0,050$ mol L^{-1} . Koheselt moodustus tahkis A ning kui $V_{\text{Ag}} = 4,30$ mL, moodustus punane sade (tahkis B).

8. **Kirjuta** eksperimendi käigus toimunud kahe reaktsiooni tasakaalustatud võrrandid. **Arvuta** nendele reaktsioonidele vastavad tasakaalukonstandid.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Tuvasta** tahkised.

Tahkis **A**:

Tahkis **B**:

10. **Arvuta** kloriidioonide kontsentratsioon C_{Cl} naatriumkloriidi lahuses.

Arvutused:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Kui sul ei õnnestunud leida väärtust C_{Cl} , kasuta ülesandes edaspidi väärtust $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$.

11. **Arvuta** väikseim ruumala $V_{\text{Ag}}(\text{min})$, mille juures hakkab AgCl(s) sadenema.

Arvutused:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Arvuta** kloriidioonide jääkkontsentratsioon $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ hetkel, kui hõbekromaat hakkab sadenema. Võrreldes kahte väärtust, **põhjenda**, miks CrO_4^{2-} on hea indikaator tiitrimise lõpp-punkti määramiseks.

Arvutused:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} on hea indikaator tiitrimise lõpp-punkti määramiseks, sest:

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4 7%	Points	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Score									

Ülesanne T4: Püssirohust joodi avastamiseni

19. sajandil spetsialiseerus Prantsuse ettevõtja B. Courtois püssirohu jaoks kasutatava nitraadi **A** ($M_A(NO_3)_m$) tootmisele. Esialgu imporditi nitraati **A** Aasiast, ent hiljem toodeti nitraadi **B** ($M_B(NO_3)_n$) vahetusreaktsioonil vetikatest saadud ühendiga **C**.

1. **Leia** nitraatide **A** ja **B** valemid, arvestades, et need on leelis- või leelismuldmetallide (M_A ja M_B) veevabad soolad. Metallide M_A ja M_B sisaldus proovides on vastavalt 38,4% ja 22,4% massi järgi. Üks nitraatidest ei sisalda rohkem kui 1% mittemetallilisi lisandeid, teine sisaldab aga $9 \pm 3\%$ lisandeid massi järgi. **Põhjenda** oma vastust arvutustega.

A: ja **B:**

A saamiseks lisati lahusele, mis sisaldas 442,8 g ühendit **B** (liias), 262,2 g tahket ühendit **C**. Selle tulemusena moodustus 190,0 g valget sadet **D**, mis eraldati filtrimisel. Filtraadi kokku aurutamisel saadi tahke segu **E**, mida kuumutati, kuni selle mass enam ei muutunud (saadus koosnes vaid nitrititest NO_2^-). Ainus tekkinud gaasiline aine oli dihapnik: 60,48 L 0 °C ja 1 atm juures (saab käsitleda ideaalgaasina).

2. **Arvuta** segu **E** massiprotsendiline koostis arvestades, et see sisaldas ainult ühendeid **A** ja **B**, ei sisaldanud teisi lisandeid ning et reaktsiooniks kasutati puhast veevaba ühendit **C**.

A massiprotsent:

ja B massiprotsent:

3. Leia ühendite C ja D valemid ning kirjuta B ja C vahelise reaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

C:

ja **D:**

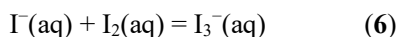
B ja C vaheline reaktsioon:

1811. aastal märkas vetikatuhaa töötanud Courtois, et vaskanumad kulusid kiiremini kui tavaliselt. Selle nähtuse uurimise käigus tuli laborisse tema kass, kes ajas kontsentreeritud väävelhappe lahust kuivale vetikatuhaale, mille tulemusena tekkisid anumaskohele violetsed aurud (**1**, väävelhape on oksüdeerija): nii avastati jood (I_2)! Jood oli vase korrosiooni (**2**) põhjustaja. Joodi meditsiiniliste omaduste pärast avas Courtois uue tehase joodi toomiseks kloori ja vetikate vahelisel reaktsioonil (**3**). Tänapäeval valmistatakse joodi kahest erinevast lähteainete segust: (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) või (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. **Kirjuta** reaktsioonide (**1**)–(**5**) tasakaalustatud võrrandid.

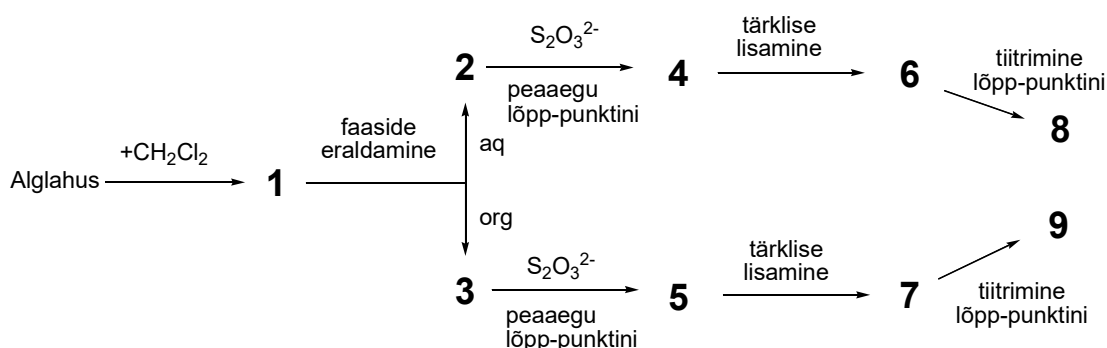
1
2
3
4
5

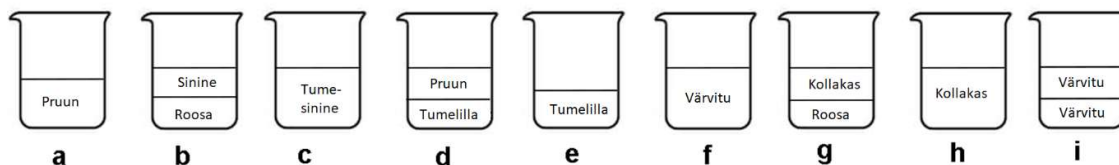
Joodi lahustuvus vees on väga madal, kuid see suureneb oluliselt jodiidioonide lisamisel, sest tekivad ioonid, nt trijodiidioonid I_3^- :



Tasakaalulist reaktsiooni (**6**) saab uurida I_2 ekstraheerimisel diklorometaaniga. Nii I^- kui ka I_3^- ei lahustu erinevalt I_2 -st orgaanilistes lahustites. Ekstraheerimisel on I_2 kontsentratsioon diklorometaanis 15 korda suurem kui vees.

Viidi läbi järgnevad eksperimendid. Algse lahuse valmistamiseks lahustati mõned joodi kristallid 50,0 mL kaaliumjodiidi (0,1112 g) vesilahuses. Seejärel lisati 50,0 mL diklorometaani ja segu segati intensiivselt tasakaalu saavutamiseni. Pärast faaside eraldamist tiitriti neid tärglase juuresolekul naatriumtiosulfaadi standardlahusega (14,9080 g naatriumtiosulfaadi pentahüdraati 1,000 L vesilahuses). Orgaanilise kihi tiitrimiseks kulus 16,20 mL ja veekihi tiitrimiseks kulus 8,00 mL titranti. Protsessi kirjeldab alltoodud skeem:





5. **Kirjuta** skeemil toodud etappidele (1–9) vastavate piltide tähised (a–i).

Etapid	Pildid
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Kirjuta** kahe keemilise reaktsiooni tasakaalustatud võrrandid, mis toimuvad tiitrimise käigus joodi esinemisvormide ja naatriumtiosulfaadi vahel.

7. **Arvuta** joodi mass, mida kasutati alglahuse valmistamiseks.

$m(\text{I}_2) =$

g

8. Arvuta reaktsiooni (6) tasakaalukonstant K° .

$K^\circ =$

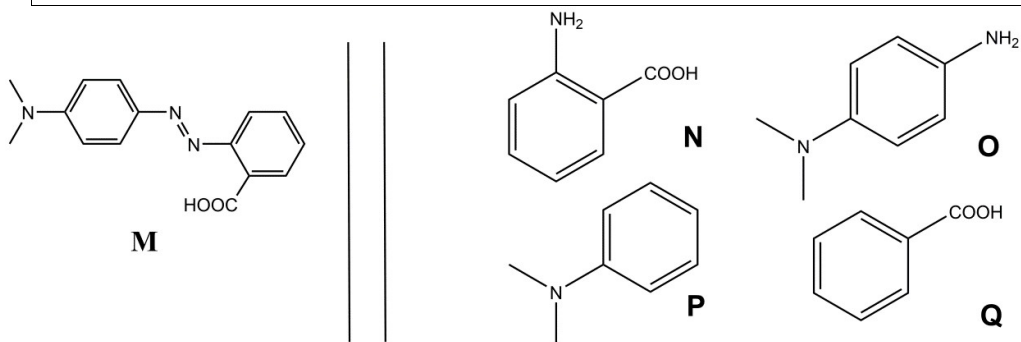
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
8%	Score													

Ülesanne T5: Asobenseeni – β -tsüklodekstriini kompleksid nanomasinate loomiseks

Nanomasinad on molekulaarsed „seadmed“, mis võimaldavad „nanotasemel“ muuta energiaallikalt saadava energia liikumisenergiaks. Seda nähtust saaks rakendada näiteks ravimitranspordiks. Mitmed nanomasinad põhinevad asoühendite ($R-N=N-R'$) kiiritamise tagajärjel toimival isomerisatsioonil.

- Joonista** asobenseeni ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) stereoisomeeride struktuurid ja **tõmba** joon kahe süsinikuaatomi vahele, mis paiknevad teineteisest kõige kaugemal. **Võrdle** neid kahte kaugust (d_{trans} ja d_{cis}).

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Võrdlus: d_{trans} d_{cis}	



Joonis 1 – Võimalikud reagentid **M**-i sünteesimiseks.

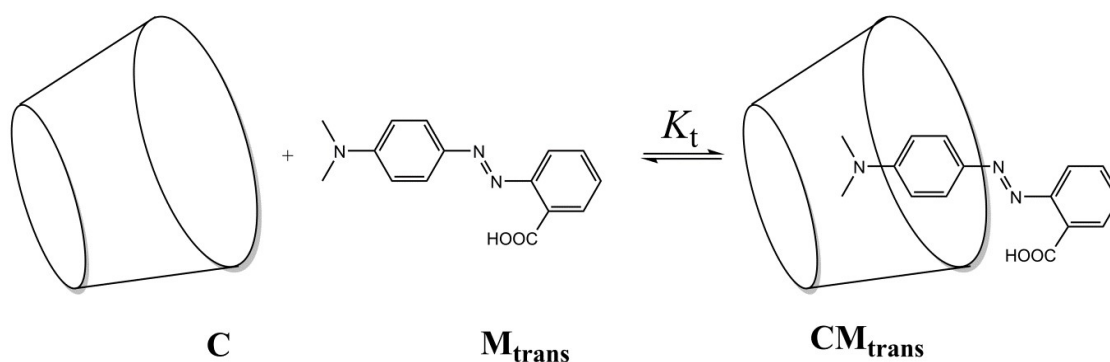
2. **M**-i võib sünteesida lihtsatest lähteainetest (joonis 1) kaheetapiliselt. **Vali** ühendite **N–Q** hulgast lähteained, mis sobivad **M**-i valmistamiseks väga kõrge regioselectiivsusega. Sünteesi esimeses etapis kasutatakse naatriumnitritit (NaNO_2) külmas vesinikloriidhappe vesilahuses.

Lähteained:

ja

Assotsiatsioonikonstandi K_t arvutamine

β -tsükloodekstriin (**C**, joonis 2) on glükoosi tsükiline heptameer, mis võib moodustada asoühenditega sisestuskomplekse. Küsimustes 3 kuni 6 tuleb leida spektroskoopiliselt sisestuskompleksi CM_{trans} -i assotsiatsioonikonstant K_t , nagu on kujutatud joonisel 2



Joonis 2 – CM_{trans} sisestuskompleksi moodustumine.

Analüüsiks valmistati mitu lahust, valades kokku erinevates suhetes **C** ja M_{trans} lahuseid. Saadud lahustes on algkontsentratsioonid vastavalt $[\text{C}]_0$ ja $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Kui $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ väärtus on kõigis lahustes sama, siis $[\text{C}]_0$ väärtused on erinevate lahuste puhul erinevad. Analüüsil vaadeldakse, kuidas muutub eelnevalt valmistatud lahuste neelduvus võrreldes puhta M_{trans} lahuse neelduvusega kindlal lainepikkusel. Neelduvuste erinevust tähistatakse ΔA . Selleks leitakse CM_{trans} ja M_{trans} -i molaarsed neelduvustegurid, vastavalt $\varepsilon_{\text{CMtrans}}$ ja $\varepsilon_{\text{Mtrans}}$. L on optiline teepikkus läbi proovi. **C** lahuse neelduvus (ε_{C}) on tühiselt väike.

3. **Näita**, et $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ ja **avalda** α teadaoleva(te) konstandi/konstantide kaudu.

Tuletuskäik:

$$\alpha =$$

4. **Näita**, et kui **C** on **M_{trans}**-i suhtes suures liias ($[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), siis võib **C** kontsentratsiooni pidada konstantseks ($[C] \approx [C]_0$).

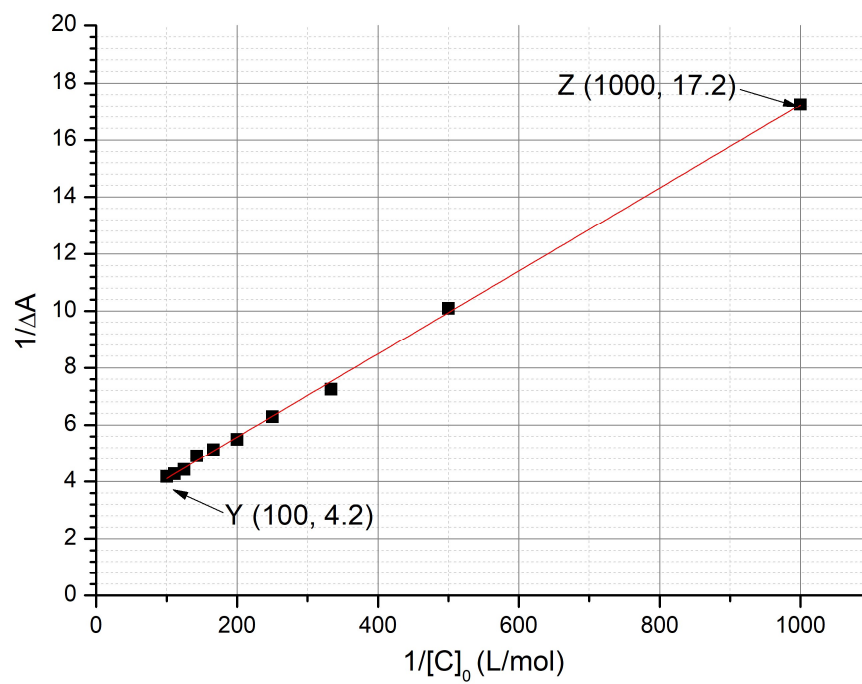
Tuletuskäik:

5. **Näita**, et kui **C** on suures liias **M_{trans}**-i suhtes ($[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), siis kehtib seos $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$. **Avalda** β konstandi/konstantide ja algkontsentratsiooni(de) kaudu.

Tuletuskäik:

$$\beta =$$

6. **Määra** K_t kasutades järgnevat eksperimentaalset graafikut (joonis 3).



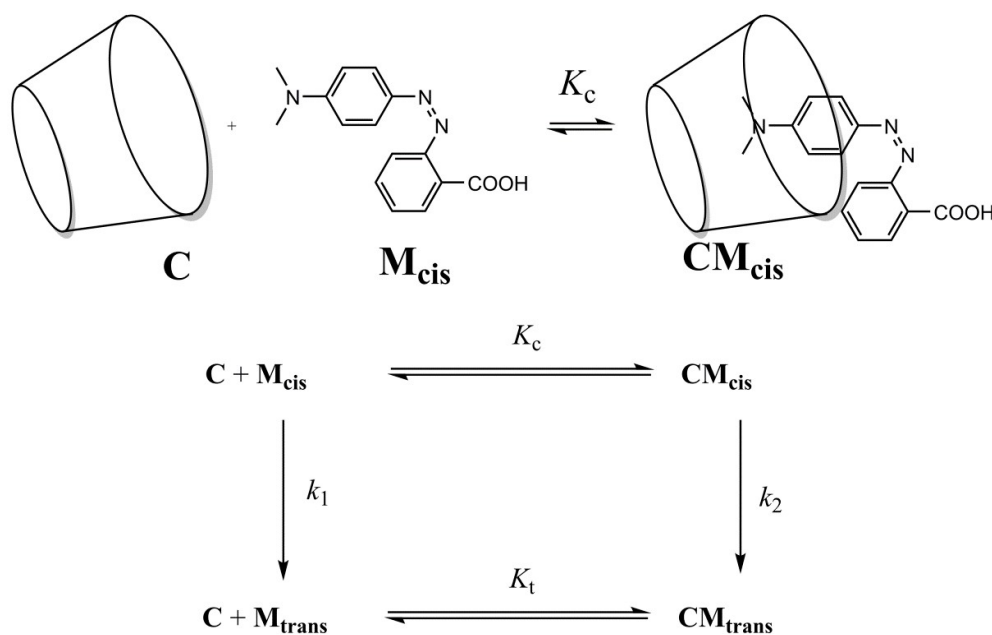
Joonis 3 – $1/\Delta A$ muutus sõltuvalt $1/[C]_0$.

Arvutused:

$$K_t =$$

Assotsiatsioonikonstandi K_c arvutamine

Alapunktides 7–9 on vaja määrata sisestuskompleksi CM_{cis} , mis tekib lähteainest M_{cis} , tekkimise assotsiatsioonikonstant K_c . Proovi, mis sisaldab ainult M_{trans} -i, kiiritatakse, mille tulemusena moodustub kindel hulk M_{cis} -i, vastav kontsentratsioon on $[\text{M}_{\text{cis}}]_0$. Vabal kujul või sisestuskompleksis olev M_{cis} isomeriseerub temperatuuri mõjul M_{trans} -iks. C puudumisel järgib isomerisatsioon I järku reaktsioonikineetikat kiiruskonstandiga k_1 . Tasakaalulised komplekseerumisprotsessid on võrreldes isomerisatsiooniprotsessidega kiiremad. Joonisel 4 on toodud seda eksperimenti kirjeldav kineetiline skeem.



Joonis 4 – M_{cis} isomeriseerumise kineetiline skeem C juuresolekul.

Kogu M_{cis} (nii vabal kui ka komplekseerunud kujul) ära reageerimise kiirus r on defineeritud kui

$$r = k_1[\text{M}_{\text{cis}}] + k_2[\text{CM}_{\text{cis}}]$$

Eksperimentaalselt järgib r näiliselt esimest järku reaktsioonikineetikat näilise kiiruskonstandiga k_{obs} :

$$r = k_{\text{obs}}([\text{M}_{\text{cis}}] + [\text{CM}_{\text{cis}}])$$

7. **Näita**, et $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\text{C}]}{1 + K_c[\text{C}]}$ ja **määra** γ ja δ teadaoleva(te) konstandi/konstantide kaudu.

Tuletuskäik:

$$\gamma =$$

ja

$$\delta =$$

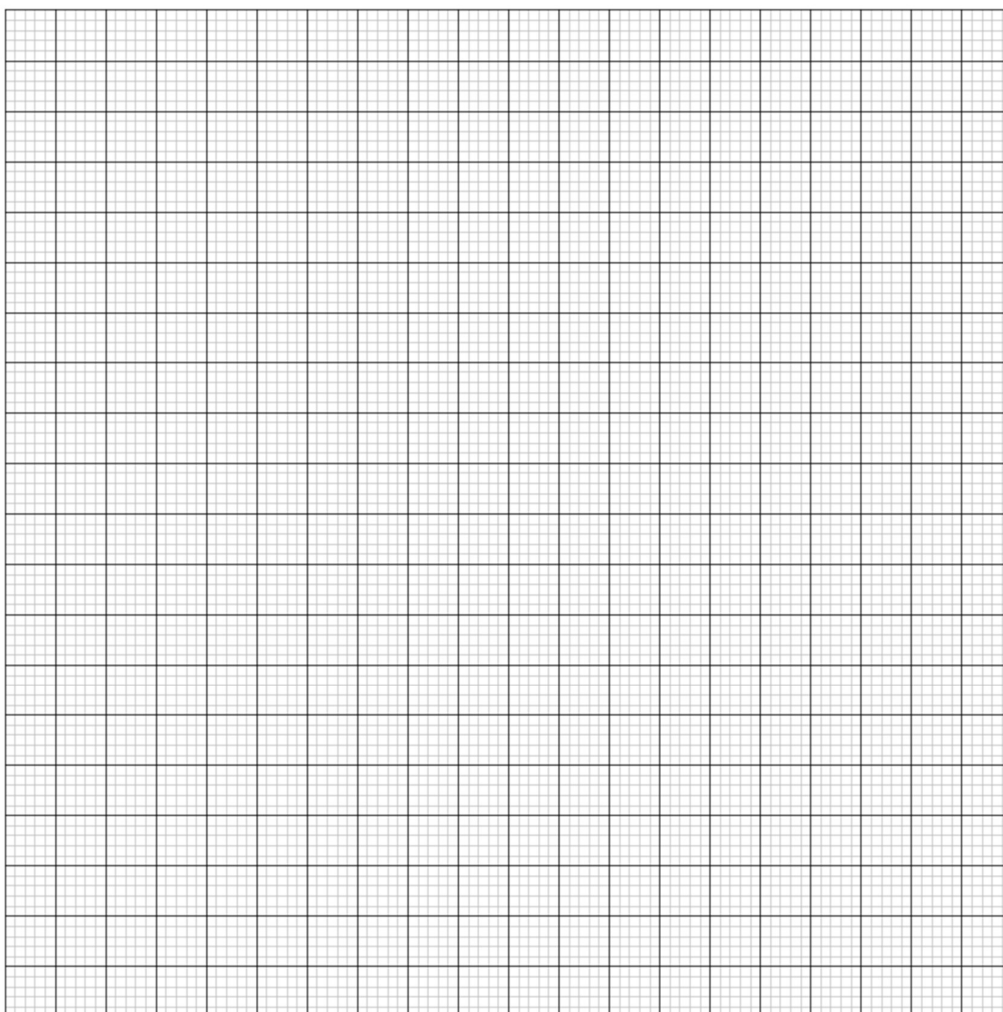
8. **Vali** tingimus(ed), mille puhul saab poolestusaja $t_{1/2}$ esitada kujul $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$, arvestades, et $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. **Põhjenda** oma vastust arvutustega.

- ☐ väga aeglane **M_{cis}** isomerisatsioon tsüklodekstriinis
☐ väga aeglane vaba **M_{cis}**-i isomerisatsioon
☐ **CM_{cis}** on väga stabiilne
☐ **CM_{trans}** on väga stabiilne

Tuletuskäik:

9. Eeldades, et tingimus(ed) küsimuses 8 on täidetud, **määra** alltoodud andmete abil K_c lineaarse regressiooniga. Sa võid kasutada kalkulaatorit või joonistada graafiku.

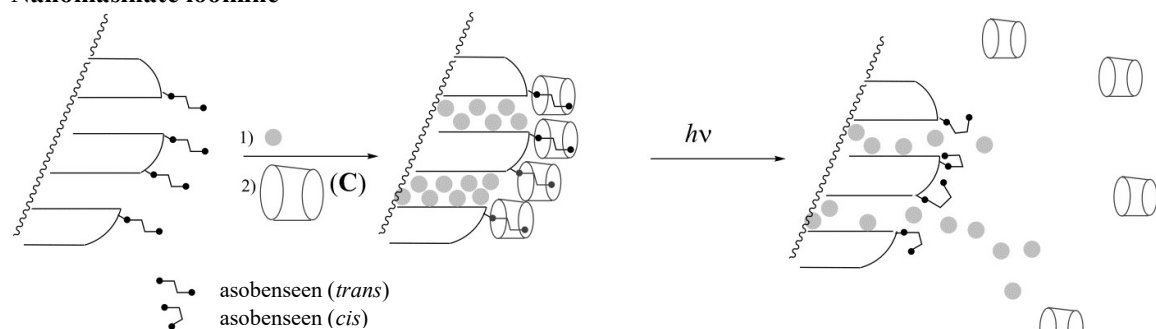
$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Lineaarse regressiooni võrrand:

$$K_c =$$

Nanomasinate loomine



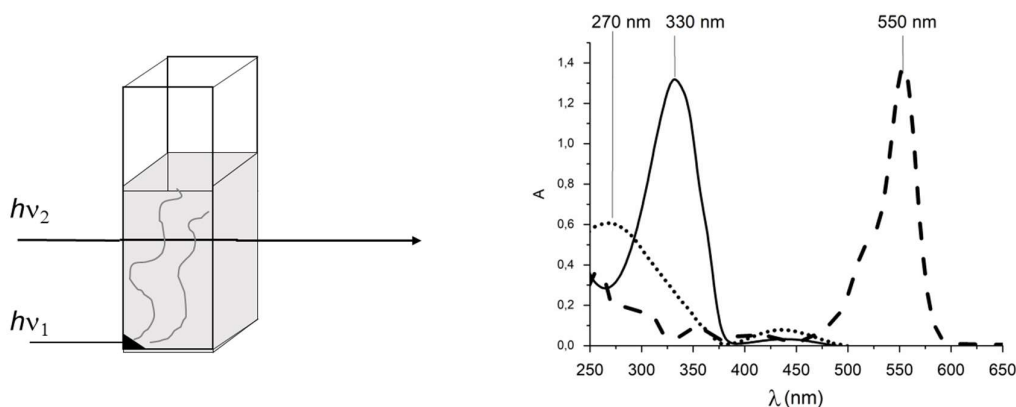
Joonis 5 – Asobenseeni-tsüklodekstriini sisestuskompleksi lagunemine valguse poolt põhjustatud isomerisatsioonil, mis võimaldab värvi vabanemist (hallid ringid).

Teine asobenseenil põhinev ühend (mille jaoks $K_c \ll K_t$), mis on esialgselt *trans*-vormis, kinnitatakse kovalentselt ränidioksiidile (joonis 5). Seejärel täidetakse ränidioksiidi poorid värviga (rodamiin B, hallid ringid joonisel 5). C lisamisel moodustub sisestuskompleks, mis sulgeb poorid, mistõttu ei saa värv neist enam väljuda.

10. **Vali** kõige sobilikum tingimus (ainult üks), mille korral on poorid C juuresolekul suletud ja värv saab vabaneda ainult kiiritamisel.

- ☐ $K_t \gg 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ ja $K_c \ll 1$
- ☐ $K_t / K_c \ll 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ ja $K_c \gg 1$
- ☐ $K_c \ll 1$

Asobenseeni ja ränidioksiidi pulber koos värviga asetatakse küveti nurka (joonis 6) nii, et see pulber ei saa lahusesse liikuda. Pulbrit kiiritatakse lainepikkusel λ_1 , et värv vabaneks pooridest (joonis 5). Värv vabanemise jälgimiseks neelduvusspektroskoopiaga on vaja mõõta lahuse neelduvust lainepikkusel λ_2 .



Joonis 6 – Vasakul: katseskeem värvi eraldumise jälgimiseks; paremal: *trans*-asobenseeni (pidev joon), *cis*-asobenseeni (punktirjoon) ja rodamiin B (katkendlik joon) neeldumisspektrid.

11. **Määra** lainepikkus λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Määra** lainepikkus λ_2 .

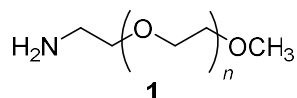
$\lambda_2 =$ nm

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6 8%	Points	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Score										

Ülesanne T6: Plokk-kopolümeeride iseloomustamine

Plokk-kopolümeere saadakse erinevate polümeeride (plokkide) sidumisel. Neil on mitmed unikaalsed omadused, nagu näiteks iseorganiseerumisvõime. Selles ülesandes uuritakse ühe sellise makromolekuli sünteesi ja iseloomustamist.

Esimese ploki uurimine

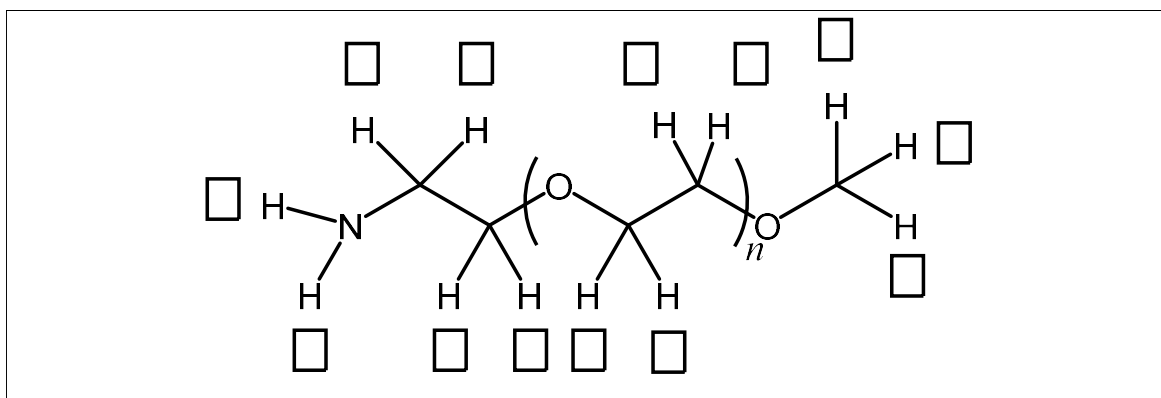


Esimeses osas uurime vesilahustuvat homopolümeeri **1** (α -metoksü- ω -aminopolüetüleenglükool). Ühendi **1** ^1H NMR spektris (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) on järgnevad spektrijooned:

Tähis	δ (ppm)	Spektrijooonealune pindala
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Tabel 1, *D₂O juuresolekul kaoks 2,7 ppm juures olev joon.

- Tuvasta** (kirjuta nende juurde vastav täht) prootonid, mis vastavad tabelis 1 toodud ^1H NMR spektrijoonetele a, b, c, d).



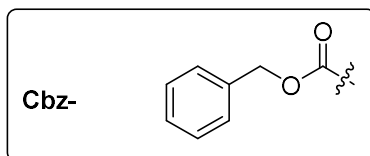
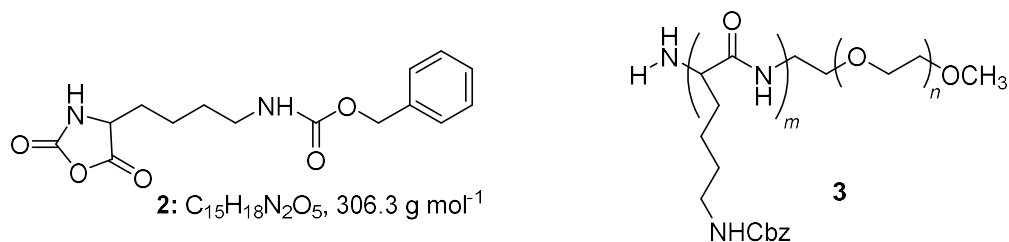
2. **Esita** keskmine polümerisatsiooniaste n sõltuvalt korduva ühiku ja ahela otsas oleva metüülrühma NMR spektrijoone alustest $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ ja A_{OCH_3} . **Arvuta** n .

$$n =$$

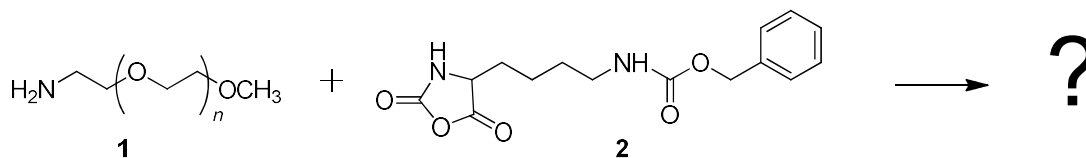
Kui sul ei õnnestunud leida väärtust n , kasuta selles ülesandes edaspidi väärtust $n = 100$.

Diplokk-kopolümeeri uurimine

Teise kopolümeeri ploki sünteesil viiakse läbi reaktsioon ühendite **1** ja **2** (ϵ -(bensüüloksükarbonüül)-lüsiin- N -karboksüanhüdriid) vahel. Selle tulemusena tekib plokk-kopolümeer **3**.

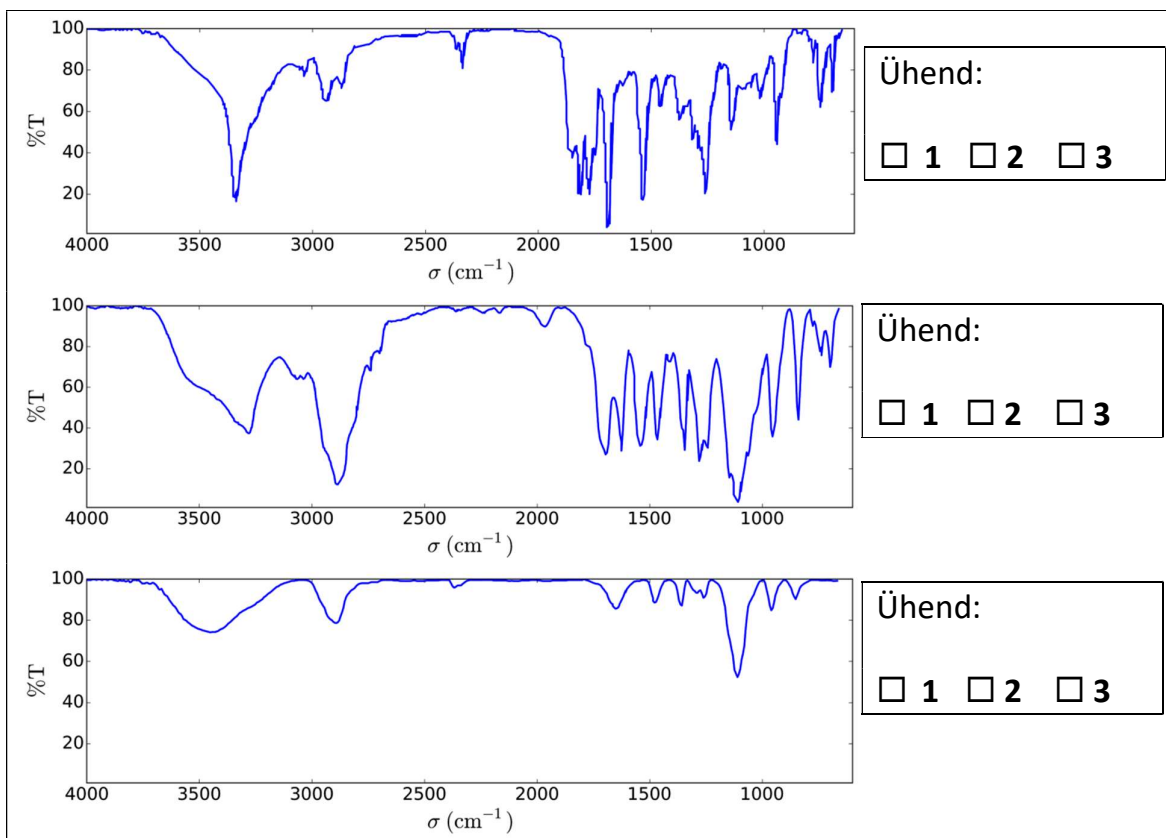


3. **Joonista** vaheühendi struktuur, mis tekib ühendite **1** ja **2** vahelise liitumisreaktsiooni esimeses etapis. Teises etapis moodustub gaasi **G** molekul. **Joonista** selle molekuli struktuur.

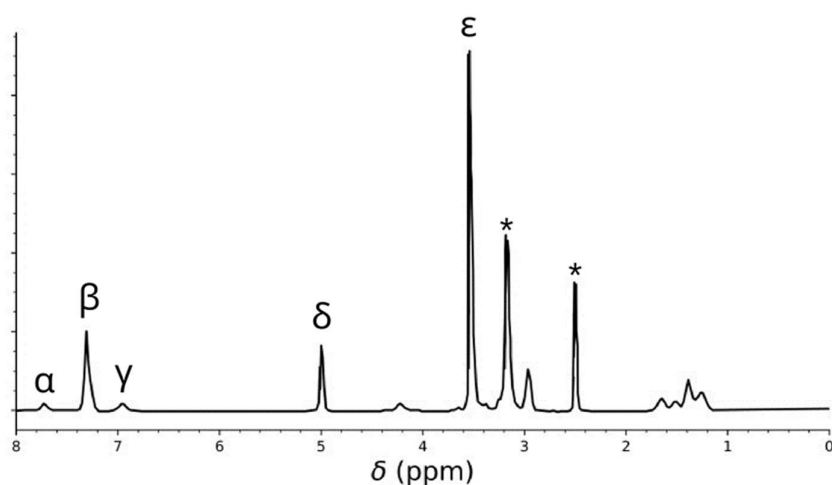


G:

4. Ühendite tuvastamiseks mõõdetakse infrapunaspektreid (IR). **Tuvasta** molekulide **1**, **2**, **3** IR-spektrid (märgi õige kastike).



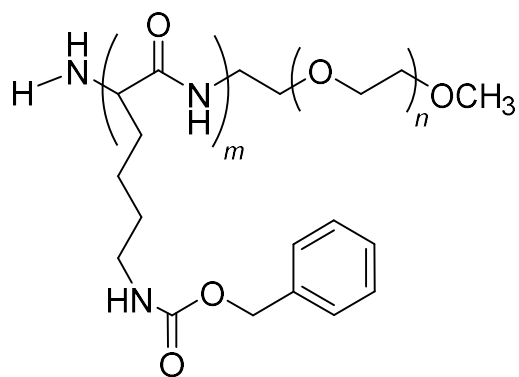
5. Kopolümeeri **3** ^1H NMR spekter (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) on toodud joonisel 1. Kasutades mõnda või kõiki NMR spektrijooni ja tabelis 2 toodud spektrijoonte aluseid pindalasid, **arvuta** selle arvkeskmine molaarmass M_n , võttes n -i väärtuse küsimusest 2. **Tõmba ring ümber** kõigile neile aatomirühmadele, mille spektrijoonte andmeid kasutasid arvutuste tegemiseks. **Kirjuta** iga ringi juurde ka vastava spektrijoone sümbol(id) (α , β jne).



Tabel 2

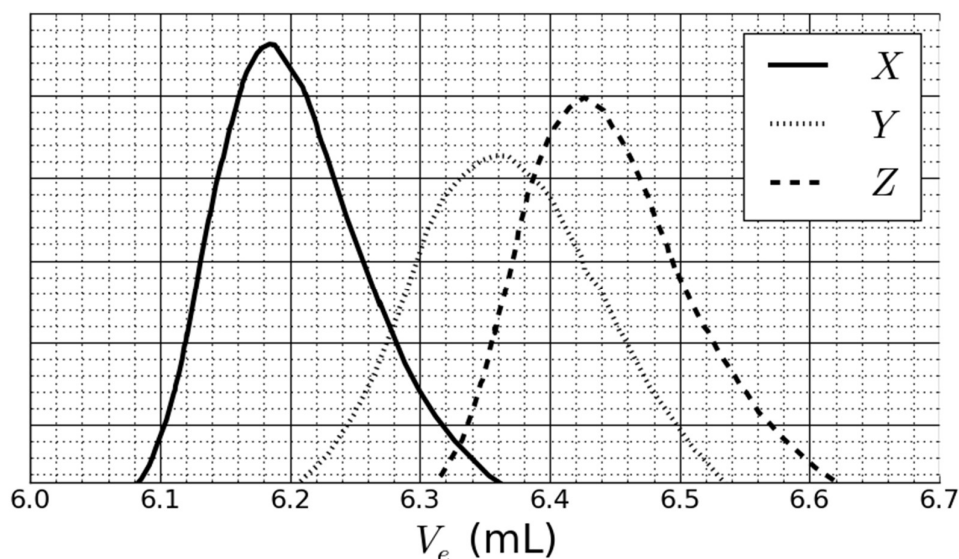
Spektri- joone sümbol	Spektri- joonealune pindala
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

Joonis 1 – spektrijooned, mis on tähistatud *-ga vastavad solvendile ja veele.



$M_n =$ kg mol⁻¹
Esita oma vastus kahe komakohaga.

Ühendite **1** ja **2** vahelise reaktsiooni tulemusena tekkis 40 °C juures 20 h möödudes kopolümeer **3a**, 25 h möödudes kopolümeer **3b** ja 30 h möödudes kopolümeer **3c**. Suuruseralduskromatograafia (SEC) katsete tulemused on toodud joonisel 2.



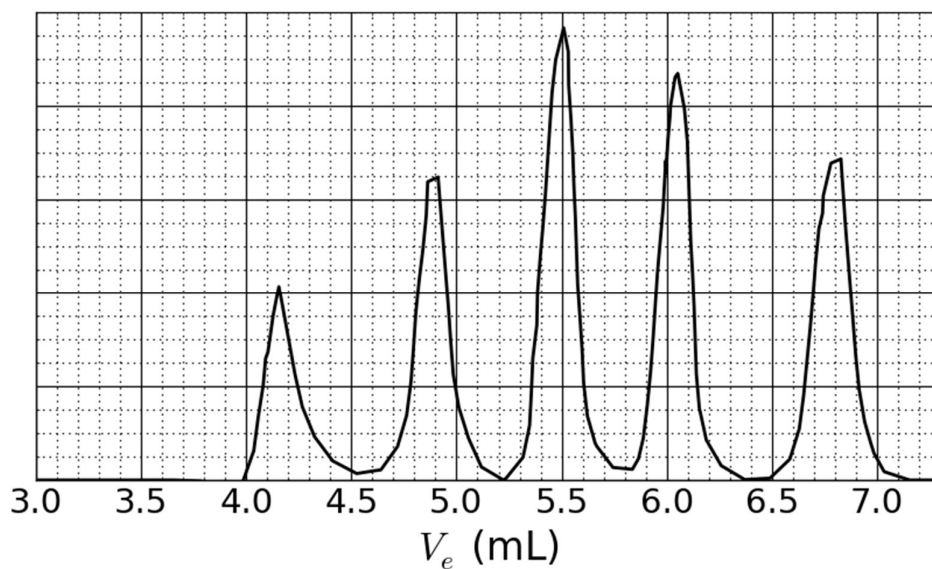
Joonis 2 – Ühendite **3a**, **3b** ja **3c** SEC kromatogrammid sõltuvalt elueerumisruumalast V_e .

6. **Tuvasta** (vali vastav kastike) kopolümeeridele **3a**, **3b** ja **3c** vastavad signaalid joonisel 2.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Kromatograafi kalibreerimiseks kasutati segu, mis koosnes kindlate molaarmassidega (3, 30, 130, 700 ja 7000 kg mol⁻¹) standardpolümeeridest (joonis 3).

Molaarmassi logaritmitud väärtus sõltub lineaarselt elueerumisruumalast V_e .

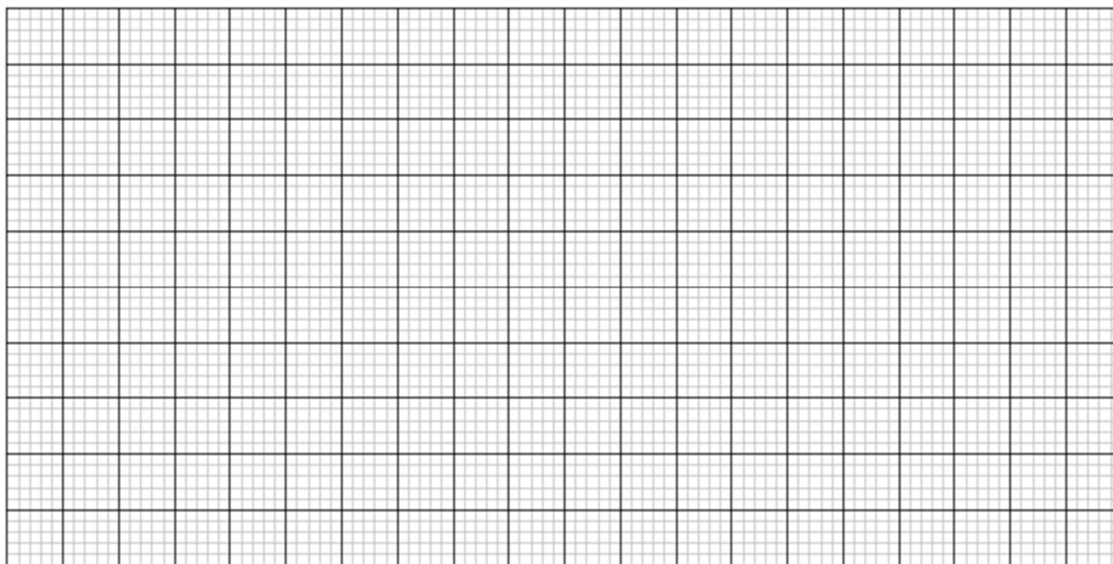


Joonis 3 – Standardpolümeeride SEC kromatogramm.

7. Tuginedes SEC-i kõveratele ja joonistele 2 ning 3, **arvuta** V_e väärtus polümeeri jaoks, mis vastab kõverale X. Kasuta seda väärtust polümeeri teise ploki polümerisatsiooniastme m leidmiseks. **Selgita** oma arvutusi: sa võid selleks kasutada kalkulaatorit või joonistada graafiku.

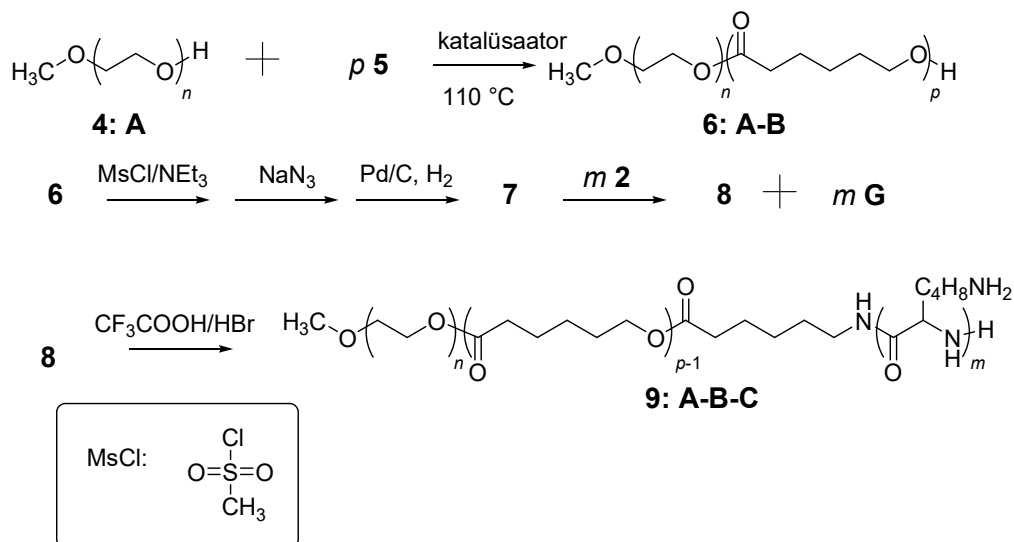
 $V_e =$

mL

 $m =$

Kolmeplokilise kopolümeeri süntees

Mitsellide moodustumisega seotud bioloogiliste rakenduste jaoks võib sünteesida kolmeplokilise kopolümeeri **9**, viies sisse keskmise ploki **B**, kasutades monomeeri **5**.



8. **Joonista** ühendite **5**, **7** ja **8** struktuure.

5 (ühtegi teist saadust peale **6:A-B** ei teki)

7 (viimases etapis tekib gaas)

8

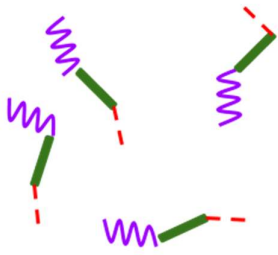
9. Amfifiilseid plok-kopolümeere, nagu **9: A–B–C**, saab kasutada meditsiinilistes rakendustes, kuna need moodustavad vees (pH = 7) mitselle, mida on võimalik kasutada ravimikandjatena. **Tuvasta** (märgi vastav kastike) kopolümeeri iga ploki omadused. **Joonista** mitselli skeem, mis koosneb ainult 4 polümeeri ahelast.

A:	☐ hüdrofoobne	☐ hüdrofiilne
B:	☐ hüdrofoobne	☐ hüdrofiilne
C:	☐ hüdrofoobne	☐ hüdrofiilne

A 

B 

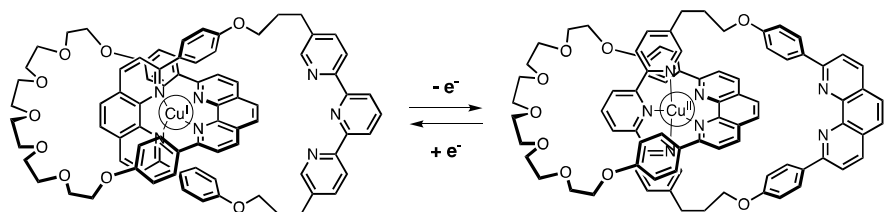
C 


⇌

Ülesanne T7: [2]katenaani ringliikumine

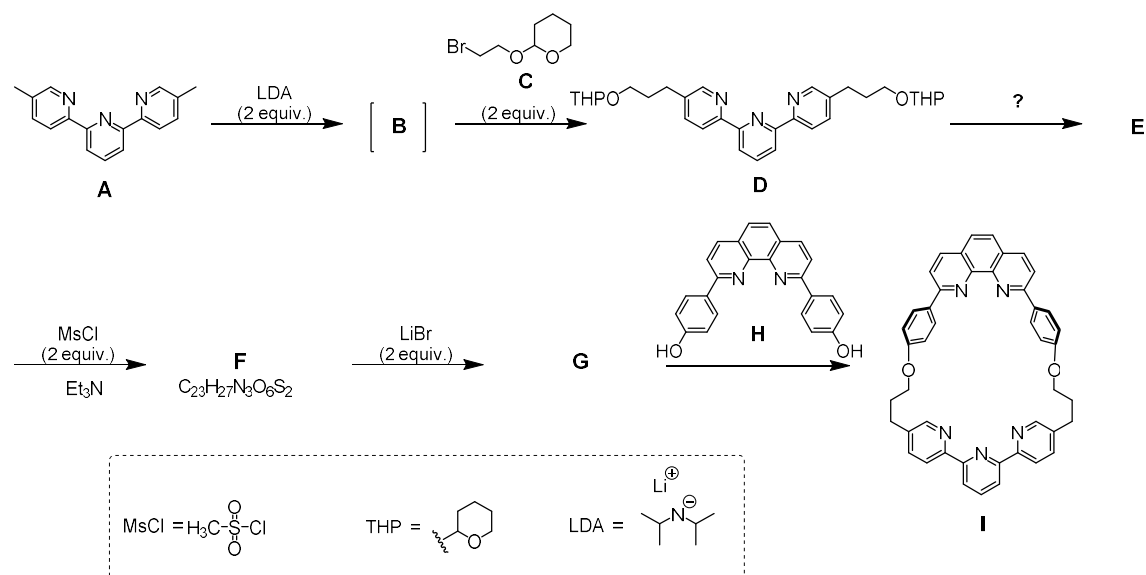
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7 6%	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Score												

2016. aastal said J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart ning B. K. Feringa molekulaarmasinatate sünteesi eest Nobeli preemia keemias. Üks näide sellisest masinast on [2]katenaan, mille molekul koosneb kahest põimitud tsüklist. Selles süsteemis koosneb üks makrotsükkel ühest fenantroliinist (kahehambaline ligand) ja teine tsükkel koosneb kahest ligandist: fenantroliinist ja terpüridiinist (kolmehambaline ligand). Vaskioon on seotud mõlema makrotsükli ühe ligandiga. Sõltuvalt vase oksüdatsiooniastmest (+I või +II) esinevad kaks erinevat konfiguratsiooni (joonis 1).



Joonis 1 – [2]katenaani tsükli konfiguratsioonid

Makrotsükli süntees toimub järgnevalt:



1. **Joonista** ühendi **B** struktuur.

B

2. **Joonista** ühendite **E**, **F** ja **G** struktuurid.

E

F

G

3. **Vali** järgnevate reaktsioonitingimuste hulgast sobiv(ad), et ühendist **D** tekiks ühend **E**.

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. Selles sünteesistrateegias kasutatakse MsCl -i, et saada...

- ☐ lahkuv rühm.
- ☐ kaitserühm.
- ☐ deaktiveeriv rühm.
- ☐ suunav rühm.

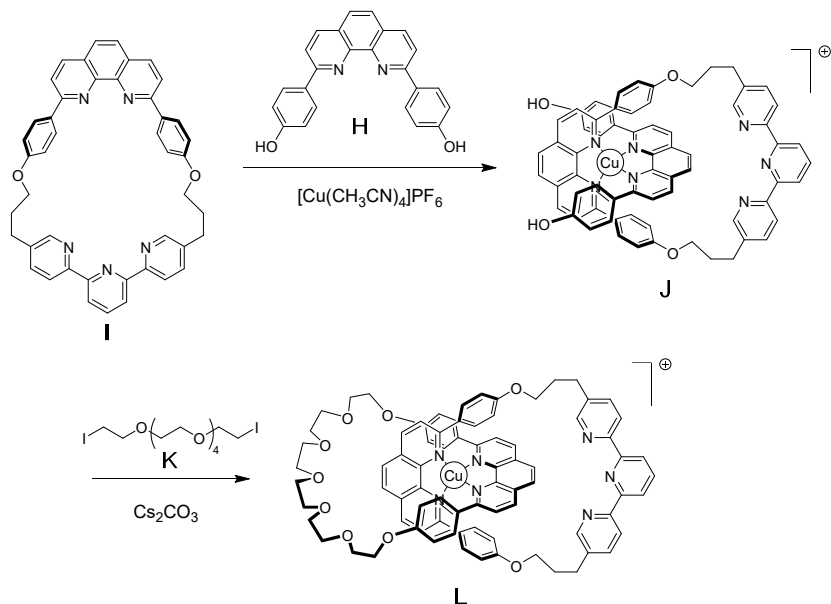
5. Ühend **G** saadakse ühendi **F** reageerimisel LiBr -ga atsetoonis. See reaktsioon on:

- ☐ elektrofiilne aromaadne asendusreaktsioon
- ☐ nukleofiilne aromaadne asendusreaktsioon
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Joonista** reaktsiooni $F \rightarrow G$, kiirust limiteeriva etapi siirdeoleku struktuur koos täpse 3D geomeetriaga. Joonista struktuur ainult ühe reaktsioonitsentri kohta. Peamise süsinikahela võib tähistada R-iga.

Siirdeolek:

Vasekompleksil on [2]katenaani **L** sünteesis võtmeroll.



7. **Kirjuta** põhiolekus Cu(0) täielik elektronkonfiguratsioon. Kirjuta, millises oksüdatsiooniastmes on Cu kompleksis **J** ja kirjuta samas oksüdatsiooniastmes oleva vaba vaskiooni elektronkonfiguratsioon.

Cu(0) elektronkonfiguratsioon:

Cu oksüdatsiooniaste kompleksis **J**:

Vaba vaskiooni (samas oksüdatsiooniastmes nagu kompleksis **J**) elektronkonfiguratsioon:

8. **Vali** loetelust õige vaskiooni geometria ühendis **L**. Eelda, et ligandid paigutuvad ideaalselt/sümmeetriliselt ümber keskmes oleva vaskiooni. **Joonista** d-orbitaalide elektroonsed energiatasemed kristalliväljas. **Täida** energiadiagramm. **Mis** on selle kompleksühendi spinni (S) maksimaalne väärtus?

Cu geometria **L**-is on:

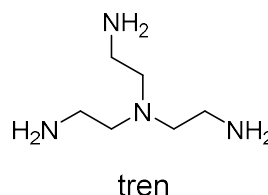
- ☐ Oktaedriline
☐ Tetraedriline
☐ Ruut-tasapinnaline
☐ Trigonaalne bipüramidaalne

d-orbitaalide lõhenemine ja täitumine:

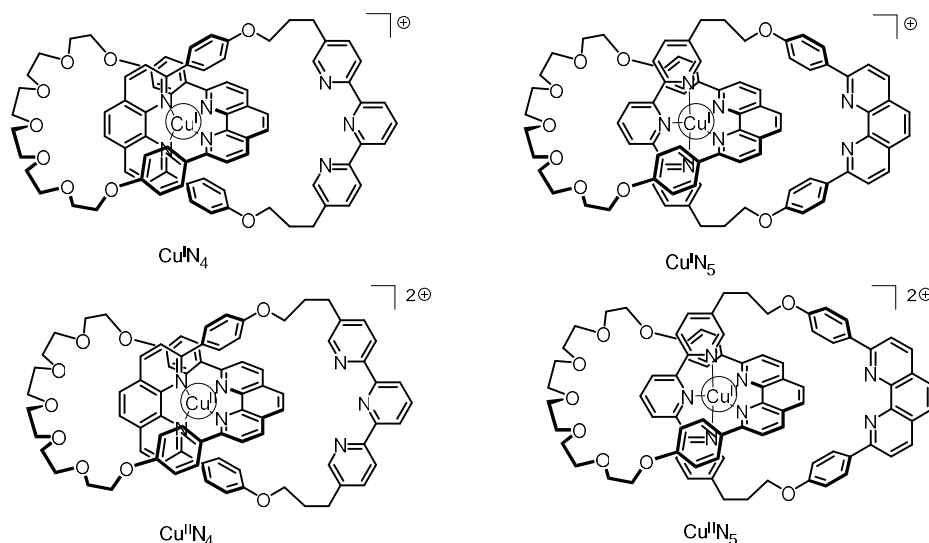
$S =$

9. **Vali** loetelust ühend(id), mis sobiks(id) ühendis **L** paikneva vaskiooni ümberkoordineerimiseks, et saada vaba [2]katenaan:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



[2]katenaanis **L** esineb vaskioon kahes oksüdatsiooniastmes (+I või +II) ja kummagi oksüdatsiooniastme puhul on koordinatsioonifäär erinev (vastavalt tetra- või pentakoordineeritud).



Cu(I)komplekside püsivust saab selgitada, võrreldes nende elektronstruktuure väärisgaaside elektronstruktuuridega.

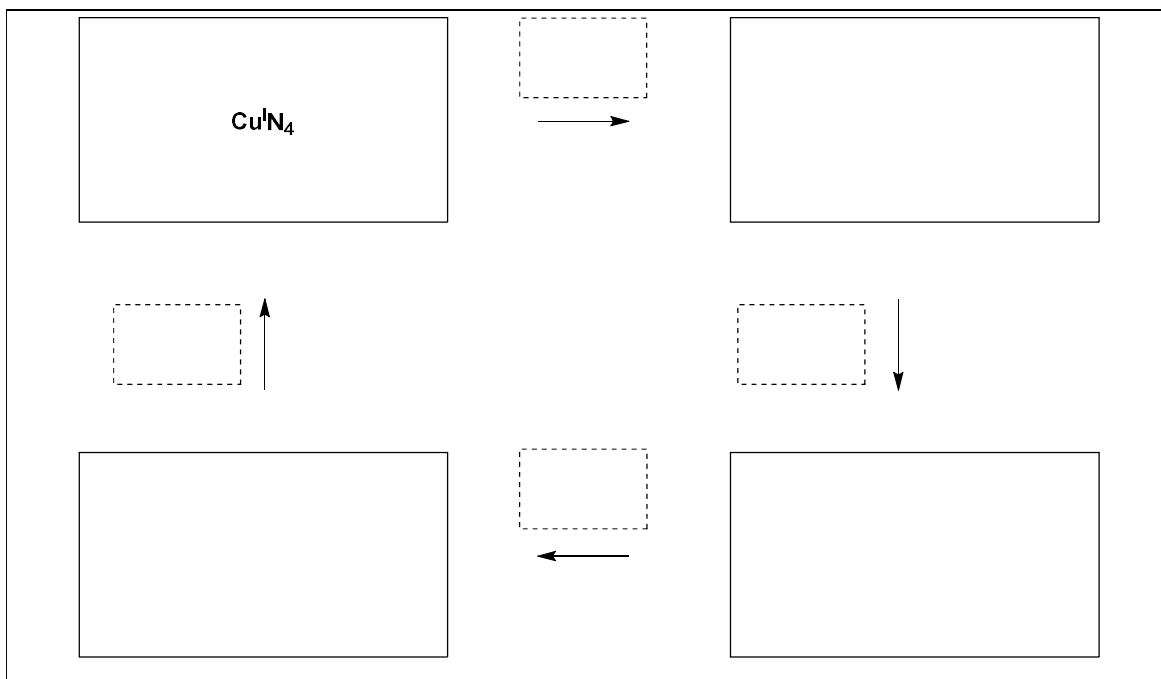
10. **Täida** lüngad numbritega ja märgi õige kastike linnukesega:

Cu^IN₄ kompleksühendil on ... elektroni metalli koordinatsioonisfääris.

Cu^IN₅ kompleksühendil on ... elektroni metalli koordinatsioonisfääris.

Cu^IN₄ kompleksühend on ☐ stabiilsem / ☐ ebastabiilsem kui kompleksühend Cu^IN₅.

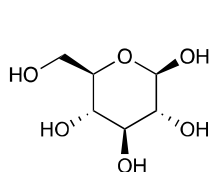
11. **Täida** pideva joonega kastid kompleksühendite tähistega (joonisel 2) ja **lõpeta** joonis, märkides katkendliku joonega kastidesse vastavad tähised:  (pöörlemine); + e⁻ ; - e⁻, selliselt, et lõpuks tekiks elektrokeemiliselt kontrollitud liikumisega süsteem.



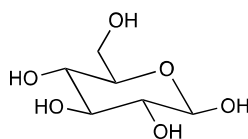
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Score																

Ülesanne T8: Inositolide tuvastamine ja süntees

Selles ülesandes on „3D-struktuur“ ja „perspektiivvalem“ defineeritud alltoodud β -glükoosi joonise järgi.



3D-struktuur



Perspektiivvalem

Inositolid on tsükloheksaan-1,2,3,4,5,6-heksoolid. Mõned neist kuuesüsinikulistest tsüklitest (nt müoinositol) osalevad mitmetes bioloogilistes protsessides.

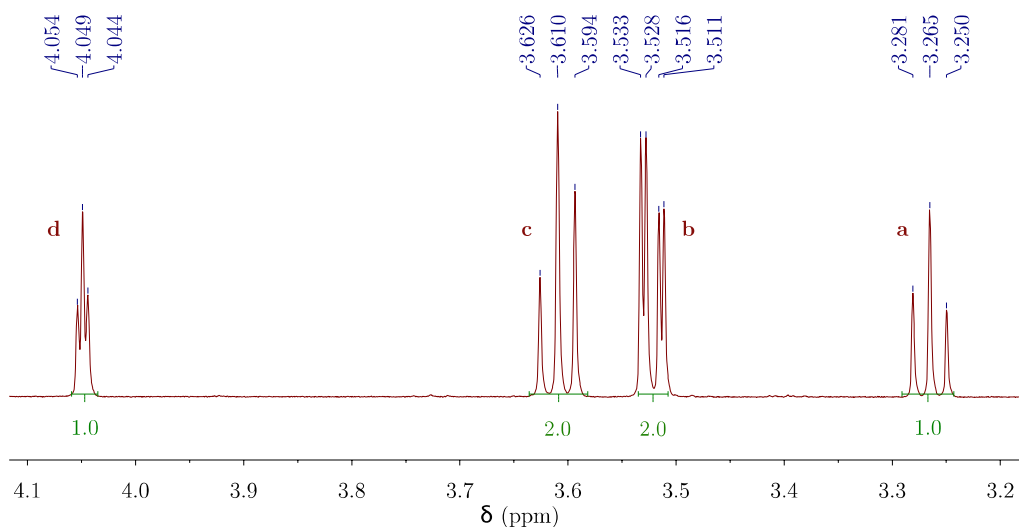
Müoinositooli struktuur

1. **Joonista** inositolide struktuurivalem (ilma sterokeemiata).

See molekulide rühm koosneb 9 erinevast stereoisomeerist, kaasa arvatud enantiomeerid.

2. **Joonista** kõikide optiliselt aktiivsete stereoisomeeride 3D-struktuurid.

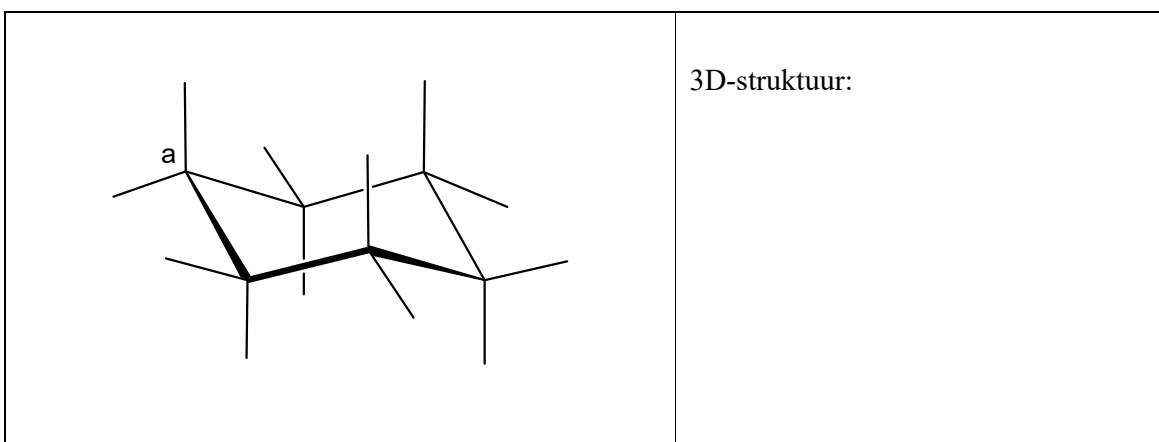
Järgnevalt keskendutakse selles ülesandes ühe inositooli (müoinositooli) struktuurile. Valdavalt esineb see ühe toolkonformeerina, mille struktuuri on võimalik tuvastada ^1H NMR spektri alusel. Alltoodud spekter mõõdeti 600 MHz masinaga D_2O -s. Ühtegi teist spektrijoont aine spektris ei esinenud. Iga spektrijoon on integreeritud ning tulemused on näidatud iga signaali kohta alloleval spektril.



3. **Kirjuta** selles müoinositooli proovis valdavalt leidunud ühendi molekulivalem, mis oleks kooskõlas ^1H NMR spektrist leitava prootonite arvuga.

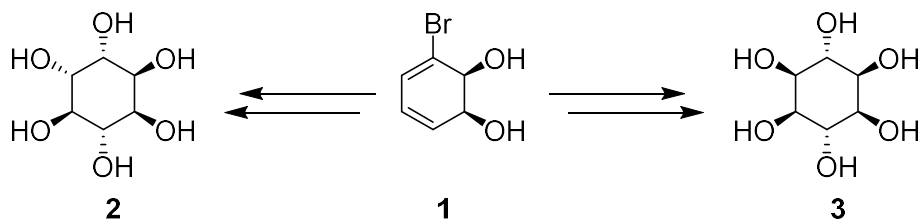
4. **Kirjuta** sümmeetriatasandite arv selles molekulis, tuginedes prootonspektris olevate joonte arvule ja nende integreerimistulemustele.

5. **Lõpeta** järgnev kõige stabiilsema müoinositooli konformeeeri perspektiivvalem. **Tähista** ülaltoodud ^1H NMR spektri põhjal iga vesinik sellele vastava tähega (**a**, **b**, **c** või **d**). Prooton tähisega „a“ peab olema seotud süsinikuga **a**. **Joonista** konformeeeri 3D-struktuur.



Inositolide süntees

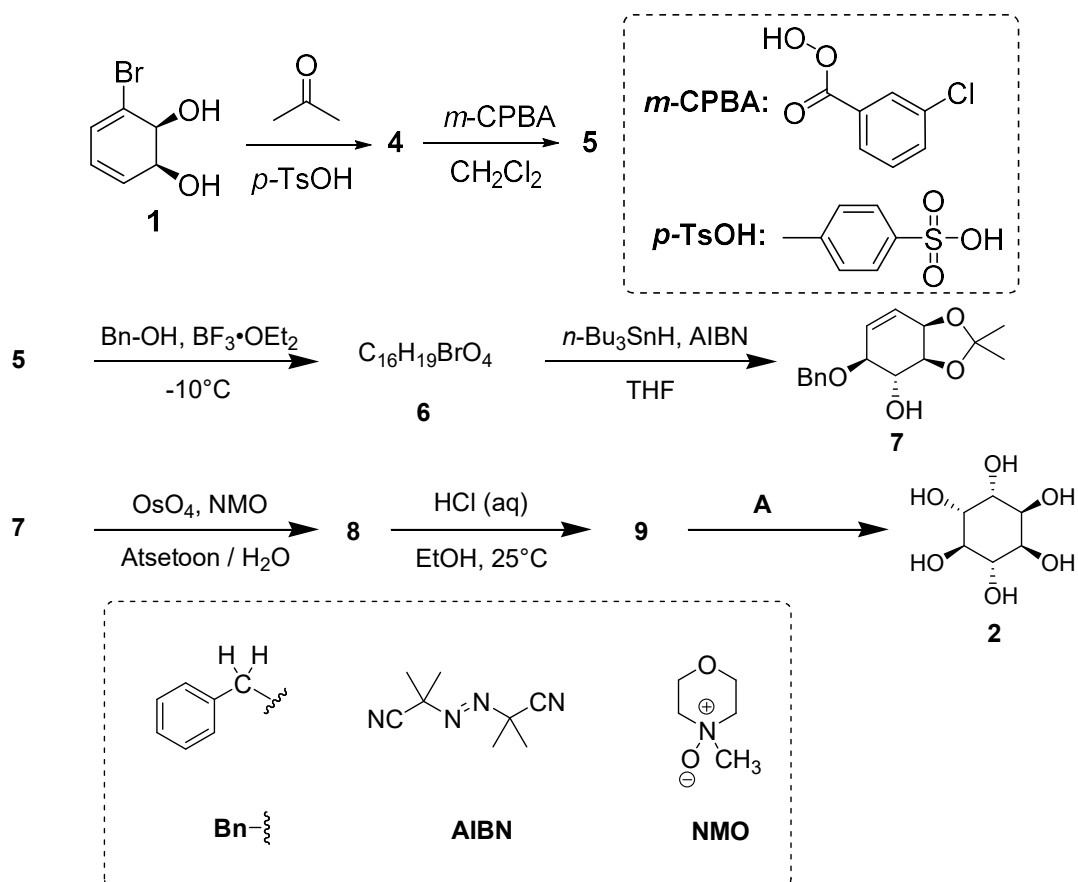
Meditisiiniliste rakenduste jaoks on vajalik sünteesida mõnda inositolfosfaati suures koguses. Järgnevalt vaatleme inosooli **2** sünteesi bromidiolist **1**.



6. **Vali** õige(d) struktuurilised suhted **2** ja **3** vahel.

- ☐ enantiomeerid
☐ epimeerid
☐ diastereomeerid
☐ atropoisomeerid

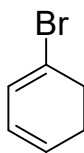
Inosooli **2** on võimalik sünteesida ühendist **1** seitsme etapiga.



7. **Joonista** ühendi **4** 3D-struktuur.

4

8. Ühendi **5** tekkereaktsioonis osaleb ainult suurema elektrontihedusega kaksikside. Vaatle alltoodud 1-bromo-1,3-tsükloheksadieni struktuuri, mis on ühendi **4** struktuuriosa. **Tõmba ring ümber** suurema elektrontihedusega kaksiksidemele. **Tee joonised**, kus näitad eraldi ära kõik broomiaatomist tingitud elektroonsed efektid.



9. **Joonista** ühendi **5** peamise diastereomeeri 3D-struktuur.

5

10. **Kirjuta**, mitu ühendi **5** stereoisomeeri on võimalik sünteesi käigus saada, kui alustatakse enantiomeerselt puhtast ühendist **1**.

11. Etapis **5** → **6** võib moodustuda ka teine saadus (tähistatud kui „**6'**“), millel on sama molekulivalem. **Joonista** ühendite **6** ja **6'** 3D-struktuurid.

6

6'

12. **Joonista** ühendite **8** ja **9** peamiste diastereomeeride 3D-struktuurid.

8	9
----------	----------

13. **Vali** sobivad reaktsioonitingimused **A**, et tekiks ühend **2**.

- ☐ H₂, Pd/C
- ☐ K₂CO₃, HF
- ☐ HCOOH, H₂O
- ☐ BF₃·OEt₂

14. Kui ühendis **1** poleks olnud broomiaatomit, oleks lisaks ühendile **2** moodustunud ka teine stereoisomeer. Eeldades, et toimuvate reaktsioonide stereoselektiivsus jääb muutumatuks ja kõikides etappides jääb ekvivalentide arv samaks nagu ühendi **2** puhul, **joonista** selle stereoisomeeri 3D-struktuur ja **vali** loetelust, kuidas on see seotud ühendiga **2**.

- ☐ enantiomeerid
- ☐ epimeerid
- ☐ diastereoisomeerid
- ☐ atropoisomeerid

15. **Vali** loetelust, millis(t)el etapil/etappidel ühendi **2** sünteesi jooksul ühendist **1**, eemaldatakse kaitsvad või suunavad rühmad.

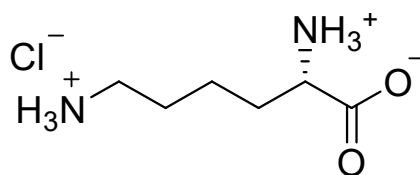
- ☐ **1** → **4**
- ☐ **4** → **5**
- ☐ **5** → **6**
- ☐ **6** → **7**
- ☐ **7** → **8**
- ☐ **8** → **9**
- ☐ **9** → **2**

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9 7%	Points	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Score														

Ülesanne T9: Levobupivakaiini süntees

I. osa

Kohalik tuimasti bupivakaiin (müügil kui Marcaine) on Maailma Terviseorganisatsiooni oluliste ravimite nimekirjas. Tänapäeval kasutatakse ravimina ratseemilist segu (ratsemaati), kuid on kindlaks tehtud, et bupivakaiini üks enantiomeeridest (levobupivakaiin) on väiksema kardiotoksilisusega ja ohutum kui ratsemaat. Levobupivakaiini saab sünteesida looduslikust aminohappes L-lüsiin.



L-lüsiinhüdrokloriid

1. **Määra** L-lüsiinhüdrokloriidi kiraalsustsenti absoluutne konfiguratsioon ning **põhjenda** oma vastust, reastades rühmad vanemuse järjekorras.

Konfiguratsioon:	Vanemus 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

2. Eesliide „L” L-lüsiini nimetuses näitab selle suhtelist konfiguratsiooni. **Vali** kõik õiged väited:

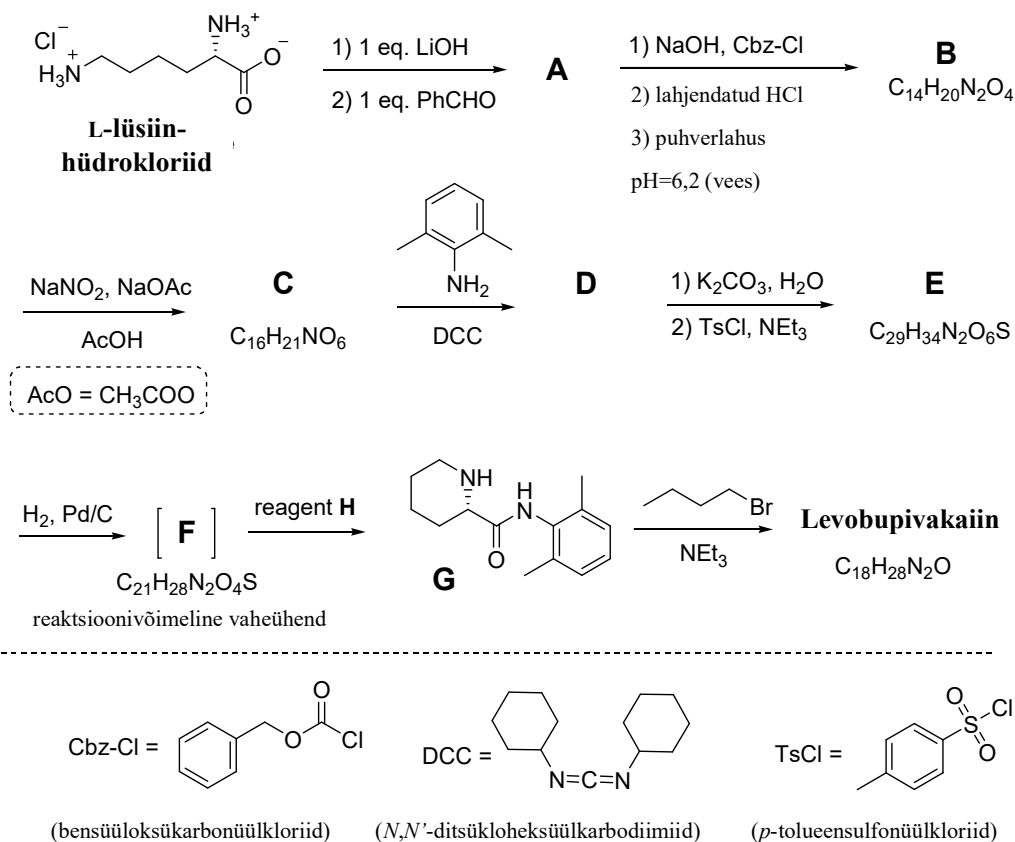
- ☐ Kõik looduslikud L-aminohapped pööravad polariseeritud valguse polarisatsioonitasandit vasakule (*levorotatory*).
☐ Looduslikud L-aminohapped võivad pöörata polariseeritud valguse polarisatsioonitasandit nii vasakule (*levorotatory*) kui ka paremale (*dextrorotatory*).
☐ Kõik looduslikud L-aminohapped on S-isomeerid.
☐ Kõik looduslikud L-aminohapped on R-isomeerid.

Sageli soovitakse, et reageeriks ainult üks L-lüsiini aminorühmadest. Selleks saab ühe aminorühma reaktsioonivõimet maskeerida Cu^{2+} -soola ja liias võetud hüdroksiidi vesilahusega. Pärast kompleksi moodustumist on võimaline reageerima ainult komplekseerumata NH_2 -rühm.

3. Eeldusel, et L-lüsiin on kahehambaline ligand ja ühe Cu^{2+} -iooniga koordineerub kaks L-lüsiini molekuli, joonista vahekompleksühendi struktuur.

Kompleks

Levobupivakaiini sünteesil (alltoodud skeemil) pole vaja Cu^{2+} -soola kasutada, sest isegi soolata reageerib ainult see sama aminorühm.



Alates siit võid kasutada ühendite struktuuride kirjutamisel lühendeid, mis on ülaltoodud skeemil.

4. **Joonista** ühendi **A** struktuur koos asjakohase stereocheemiaga.

A

5. **A** tekkimine L-lüsiinist on (**vali** õige(ed) vastus(ed)):

☐ enantioselectiivne reaktsioon.
☐ enantiospetsiifiline reaktsioon.
☐ regioselectiivne reaktsioon.

6. **Joonista** ühendite **B–F** struktuurid koos asjakohase stereocheemiaga.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$

F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$

7. Mis on DCC kasutamise eesmärk etapis **C** → **D**?

- ☐ See on aminorühma kaitserühm.
- ☐ See on hüdroksüülrühma kaitserühm.
- ☐ See on amiidsideme moodustumise aktivaatoriks.

8. Sünteesis kasutatakse TsCl-i kuna see võimaldab läbi viia:

- ☐ aminorühma nukleofiilset asendust.
- ☐ aminorühma elektrofiilset asendust.
- ☐ hüdroksüülrühma nukleofiilset asendust.
- ☐ hüdroksüülrühma elektrofiilset asendust.

9. **Tähista** kõik reagentid, mida saaks kasutada reagenti **H**-na:

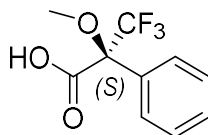
- | | |
|---|---|
| ☐ lahjendatud HCl lahus | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K_2CO_3 | ☐ H_2SO_4 |
| ☐ lahjendatud $KMnO_4$ lahus | ☐ lahjendatud NaOH lahus |
| ☐ $SOCl_2$ | ☐ PCl_5 |

10. **Joonista** levobupivakaiini struktuur koos asjakohase stereokeemiaga.

Levobupivakaiin $C_{18}H_{28}N_2O$

II. osa

Levobupivakaiini sünteesiks on vaja enantiomeerselt puhast L-lüsiini. Aminohapete enantiomeerse puhtuse määramiseks kasutatakse sageli Mosheri hapet (*S*-isomeeri struktuur on toodud ära all), millega muudetakse need amiidideks.



(*S*)-Mosheri hape

11. **Joonista** amiidi struktuur, mis tekib L-lüsiini α -aminorühma derivatiseerimisel (*S*)-Mosheri happega. Too selgelt välja iga kiraalsustsentri stereochemia.

12. **Kui palju saadusi** tekiks lüsiini ratseemilise segu derivatiseerimisel (*S*)-Mosheri happega (pea meeles, et derivatiseerimisreaktsioon toimub ainult lüsiini α -aminorühmaga)?

- ☐ Kaks diastereoisomeeri.

☐ Neli diastereoisomeeri.

☐ Kahe enantiomeeri ratseemiline segu.

☐ Neli ühendit: kaks enantiomeeri ja kaks diastereoisomeeri.

13. **Vali** sobiv(ad) meetod(id), mida saaks kasutada lüsiini enantiomeerse puhtuse kvantitatiivseks määramiseks pärast selle derivatiseerimist (*S*)-Mosheri happega.

- ☐ NMR spektroskoopia.

☐ Vedelikkromatograafia.

☐ Mass-spektromeetria.

☐ UV-Vis spektroskoopia.