TEORIAKOE

51st — International Chemistry Olympiad France — Paris — 2019

Making science together!

2019-07-26

2018 ANNÉE DE LA CHIMIE de l'école à l'université 2019

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

Yleiset ohjeet

- Tämä teoriakoevihko sisältää 61 sivua.
- Voit aloittaa kirjoittamisen heti, kun Start-komento annetaan.
- Sinulla on 5 tuntia aikaa tehdä koe.
- Kaikki tulokset ja vastaukset täytyy kirjoittaa selkeästi kuulakärkikynällä niille määrätyille alueille koepapereihin. Vastauslaatikoiden ulkopuolelle kirjoitettuja vastauksia ei arvioida.
- Jos tarvitset suttupaperia, käytä koepapereiden kääntöpuolia. Muista, että mitään määrättyjen vastauslaatikoiden ulkopuolelta ei arvioida.
- Käytä vain annettuja kynää ja laskinta.
- Virallinen englanninkielinen versio koevihosta on saatavilla pyydettäessä ja käytettävissä ainoastaan selvennykseksi.
- Jos sinun täytyy lähteä koehuoneesta (käydäksesi vessassa tai syödäksesi välipalaa), heiluta asianmukaista IChO-korttia. Kokeen valvoja tulee saattaamaan sinut.
- Monivalintakysymyksiin: Jos haluat muuttaa vastaustasi, täytä koko vastauslaatikko ja piirrä uusi tyhjä vastauslaatikko sen viereen.
- Valvoja antaa 30 minuutin varoituksen ennen Stop-komentoa.
- Sinun täytyy lopettaa työskentelysi välittömästi, kun Stop-komento annetaan. Jos jatkat kirjoittamista vielä ½ minuutin ajan tai pidempään, teoriakokeesi hylätään.

  Kun Stop-komento on annettu, laita koevihkosi takaisin koekuoreesi ja odota paikallasi. Kokeen valvoja tulee sinetöimään kuoren edessäsi ja keräämään sen.

ONNEA KOKEESEEN!

Sisällysluettelo

Tämä teoriakoe koostuu 9 itsenäisestä seuraavanlaisesta tehtävästä. Niiden suhteellinen painoarvo on ilmoitettu sulkeissa.

Tehtävä T1: Hiukkanen laatikossa ja butadieeni	(6%)	s. 8
Tehtävä T2: Vedyn tuottaminen vettä hajottamalla	(7%)	s. 13
Tehtävä T3: Hopeakloridista	(5%)	s. 19
Tehtävä T4: Ruudista jodin löytymiseen	(7%)	s. 24
Tehtävä T5: Kompleksit nanokoneiden muodostamiseen	(8%)	s. 31
Tehtävä T6: Lohko-kopolymeerin karakterisointi	(8%)	s. 40
Tehtävä T7: Renkaan liikehdintä [2]katenaanissa	(6%)	s. 48
Tehtävä T8: Inositolien tunnistaminen ja synteesi	(6%)	s. 53
Tehtävä T9: Levobupivakaiinin synteesi	(7%)	s. 58

Fysikaaliset vakiot ja kaavat

Tässä vihkosessa oletetaan, että kaikkien veteen liuenneiden spesiesten aktiivisuuksia voidaan hyvin approksimoida konsentraatioilla yksiköissä mol/l. Edelleen kaavojen ja lausekkeiden yksinkertaistamiseksi standardikonsentraatiota $c° = 1$ mol/l ei merkitä.

Avogadron vakio:	$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ 1/mol
Yleinen kaasuvakio:	$R = 8{,}314$ J/(mol·K)
Standardipaine:	$p° = 1$ bar $= 10^5$ Pa
Ilmakehän paine:	$P_{atm} = 1$ atm $= 1{,}013$ bar $= 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa
Celsius-asteikon nollakohta:	273,15 K
Faradayn vakio:	$F = 9{,}6485 \cdot 10^4$ C/mol
Watti:	1 W = 1 J/s
Kilowattitunti:	1 kWh $= 3{,}6 \cdot 10^6$ J
Planckin vakio:	$h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J s
Valonnopeus tyhjiössä:	$c = 2{,}998 \cdot 10^8$ m/s
Alkeisvaraus:	$e = 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C
Elektronivoltti:	1 eV $= 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ J
Sähköteho:	$P = \Delta E \times I$
Tehon hyötysuhde:	$\eta = P_{havaittu}/P_{käytetty}$
Planckin ja Einsteinin yhteys:	$E = hc/\lambda = h\nu$
Ideaalikaasun tilanyhtälö:	$pV = nRT$
Gibbsin energia:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G° = -RT \ln K°$
	$\Delta_r G° = -n\,F\,E_{cell}°$
	$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln Q$
Reaktio-osamäärä Q reaktiolle a A(aq) + b B(aq) = c C(aq) + d D(aq):	$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Hendersonin ja Hasselbalchin yhtälö:	$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$
Nernstin yhtälö:	$E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln Q$
jossa Q on pelkistyspuolireaktion reaktio-osamäärä	lämpötilassa $T = 298$ K, $\frac{RT}{F}\ln 10 \approx 0{,}059$ V
Lambertin ja Beerin laki:	$A = \varepsilon l c$
Integroidut nopeuslait:	
Nollas kertaluku:	$[A] = [A]_0 - kt$
Ensimmäinen kertaluku:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Toinen kertaluku:	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Ensimmäisen kertaluvun prosessin puoliintumisaika:	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Lukumääräkeskimääräinen moolimassa M_n:	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Massakeskimääräinen moolimassa M_w:	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Polydispersiteetti-indeksi I_p:	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

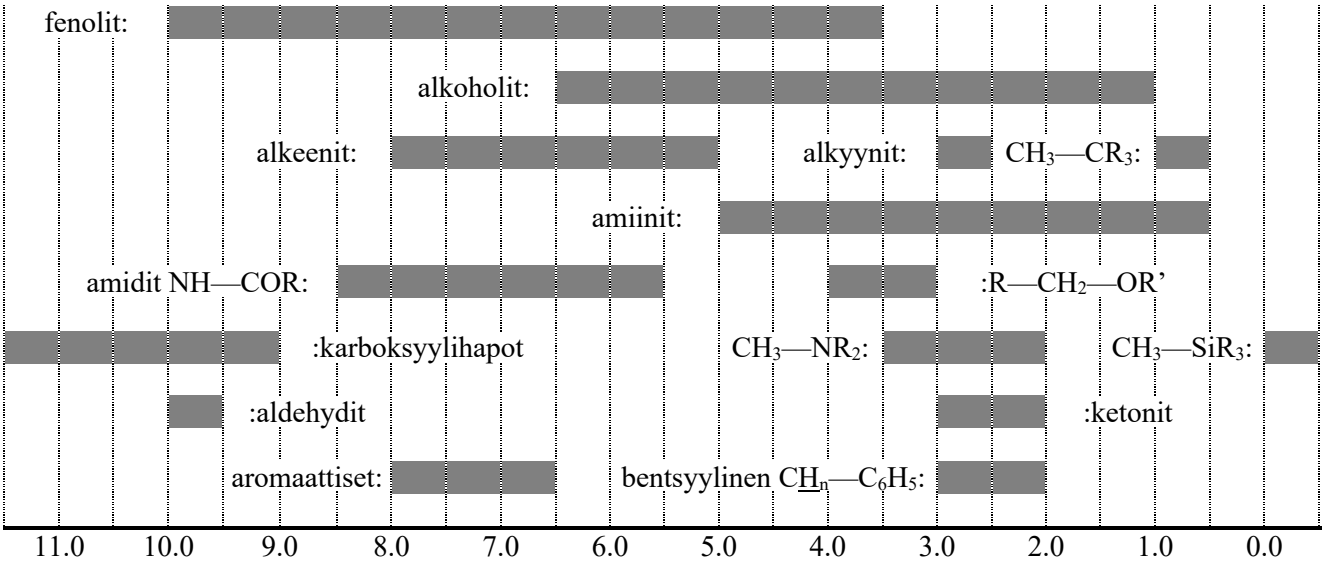
Jaksollinen järjestelmä

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 -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

^{1}H NMR

Vedyn kemialliset siirtymät (yksikössä ppm / TMS)



H-H kytkentävakiot (yksikössä Hz)

Vetyatomin tyyppi	$\lvert J_{ab} \rvert$ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC—CR_2H_b$	2-12 Jos vapaa rotaatio: 6–8 Aks.-aks. (sykloheksaani): 8–12 Aks.-ekv. tai ekv.-ekv. (sykloheksaani): 2–5
$R_2H_aC—CR_2—CR_2H_b$	jos vapaa rotaatio: < 0,1 muuten (jäykkä): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	*cis*: 7-12 *trans*: 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0,5-3
$H_a(CO)—CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR—CR_2H_b$	0,5-2,5

ekv. = ekvatoriaalinen, aks. = aksiaalinen

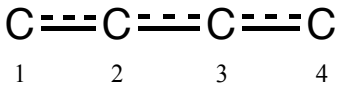
IR-spektroskopiataulukko

Värähdystyyppi	σ (cm^{-1})	Intensiteetti
alkoholi O—H (venytys)	3600-3200	vahva
karboksyylihappo O—H (venytys)	3600-2500	vahva
N—H (venytys)	3500-3350	vahva
≡C—H (venytys)	3300	vahva
=C—H (venytys)	3100-3000	heikko
C—H (venytys)	2950-2840	heikko
–(CO)—H (venytys)	2900-2800	heikko
C≡N (venytys)	2250	vahva
C≡C (venytys)	2260-2100	vaihteleva
aldehydi C=O (venytys)	1740-1720	vahva
anhydridi C=O (venytys)	1840-1800; 1780-1740	heikko; vahva
esteri C=O (venytys)	1750-1720	vahva
ketoni C=O (venytys)	1745-1715	vahva
amidi C=O (venytys)	1700-1500	vahva
alkeeni C=C (venytys)	1680-1600	heikko
aromaattinen C=C (venytys)	1600-1400	heikko
CH_2 (taivutus)	1480-1440	medium
CH_3 (taivutus)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (venytys)	1250-1050	vahva
C—OH (venytys)	1200-1020	vahva
NO_2 (venytys)	1600-1500; 1400-1300	vahva

Tehtävä T1 6%	Kysymys	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Yhteensä
	Pisteet	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Saadut pisteet												

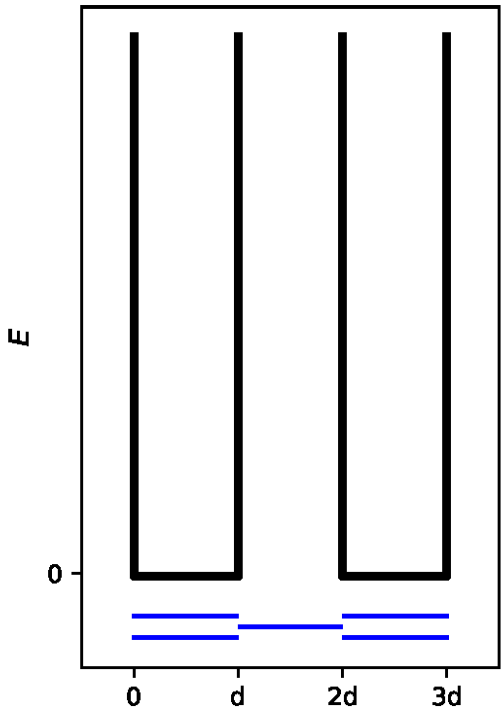
Tehtävä T1: Hiukkanen laatikossa ja butadieeni

Buta-1,3-dieenimolekyyli kirjoitetaan usein CH_2=CH–CH=CH_2 vuorottelevilla yksin- ja kaksinkertaisilla sidoksilla. Sen kemiallinen reaktiivisuus ei kuitenkaan ole johdonmukainen tällaisen kuvauksen kanssa, ja π-elektronit on parempi kuvata kolmen sidoksen kesken jakautuneiksi:

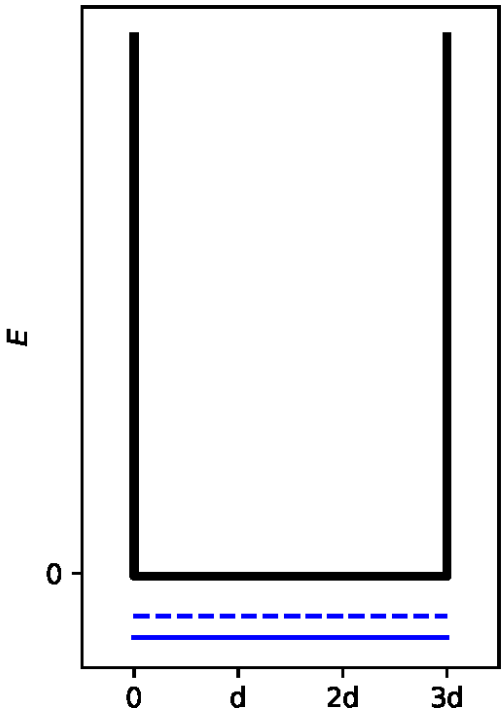


Tämä systeemi voidaan mallintaa yksiulotteisena laatikkona (toisin sanoen hiukkanen laatikossa -mallilla), jossa elektronit ovat vapaita. Äärettömän syvässä potentiaalikuopassa, joka on leveydeltään L, olevan elektronin energia on: $E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$, jossa n on **ei-nolla** positiivinen kokonaisluku.

1. Tutkitaan kahta erilaista mallia. **Luonnostele** vähintään kolme alimman energian tasoa E_n **kummallekin mallille** kunkin mallin diagrammeihin näyttäen, kuinka suhteelliset energiatasot eroavat mallien sisällä ja niiden välillä.



Malli 1 (« lokalisoitu »): π-Elektronit ovat lokalisoituneet äärimmäisille sidoksille ja kehittyvät kahdessa erillisessä äärettömän syvässä potentiaalikuopassa, joiden leveydet ovat *d*.



Malli 2 (« delokalisoitu »): π-Elektronit ovat delokalisoituneet koko molekyylille ja kehittyvät yhdessä äärettömän syvässä potentiaalikuopassa, jonka leveys on 3*d*.

2. **Aseta** π-elektronit malliin 1 edellisissä diagrammeissa ja **kirjoita** π-systeemin kokonaisenergia mallissa 1 h:n, m_e:n ja d:n funktiona.

$E(1) =$

3. **Aseta** π-elektronit malliin 2 edellisissä diagrammeissa ja **kirjoita** π-systeemin kokonaisenergia mallissa 2 h:n, m_e:n ja d:n funktiona.

$E(2) =$

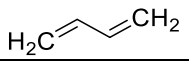
Konjugaatioenergia on todellisen π-systeemin kokonaisenergia, vähennettynä saman elektronimäärän sisältävien eteenimolekyylien energioiden summa.

4. **Kirjoita** butadieenin konjugaatioenergia ΔE_c h:n, m_e:n ja d:n funktiona.

$\Delta E_c =$

Mallit 1 ja 2 ovat liian yksinkertaistettuja. Seuraavaksi esitetään yksityiskohtaisesti uusi malli.

5. **Piirrä** Lewis-rakenteet butadieenin kolmelle muulle resonanssirakenteelle.

Jotta hiiliatomien koko saadaan otettua huomioon, malli 2 on nyt muokattu malliksi 3 seuraavanlaisesti:
- uusi potentiaalikuopan leveys on L ja asetetaan 0:n ja L:n välille;
- hiiliatomit on asetettu koordinaatteihin $L/8$, $3L/8$, $5L/8$ ja $7L/8$.

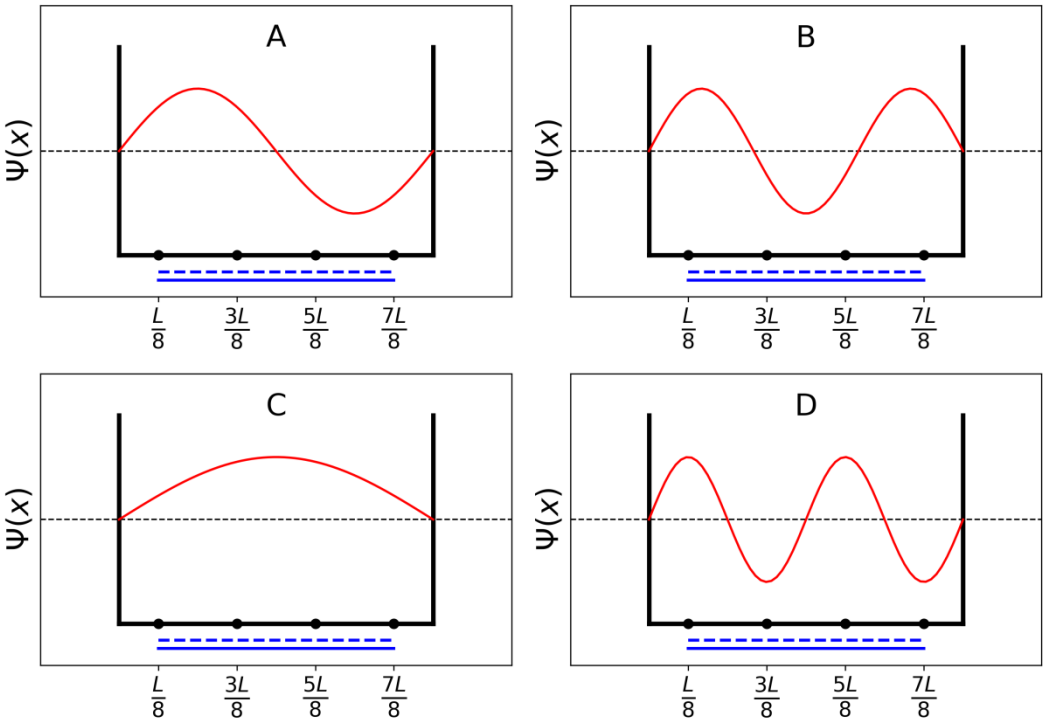
Jokaiselle tasolle n π-aaltofunktio on:

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

ja π-elektronitiheys systeemille, jossa on N π-elektronia, on:

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

Neljä π-aaltofunktiota, jotka vastaavat π-systeemin molekyyliorbitaaleja, on esitetty alla (**sattumanvarainen järjestys**).



6. **<u>Laita</u>** neljän π-aaltofunktion energiat suuruusjärjestykseen (E_A, E_B, E_C ja E_D).

< < <

7. **<u>Mitkä</u>** butadieenin orbitaaleista A, B, C tai D on täytetty elektroneilla?

8. **<u>Anna</u>** π-aaltofunktioiden ψ_n arvot miehitetyille tasoille L:n funktiona mallin 3 mukaisesti kohdissa 0, $L/4$ ja $L/2$, kun $n = 1$ ja $n = 2$.

$\psi_1(0) =$

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

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

$\psi_2\,(0) =$

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

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

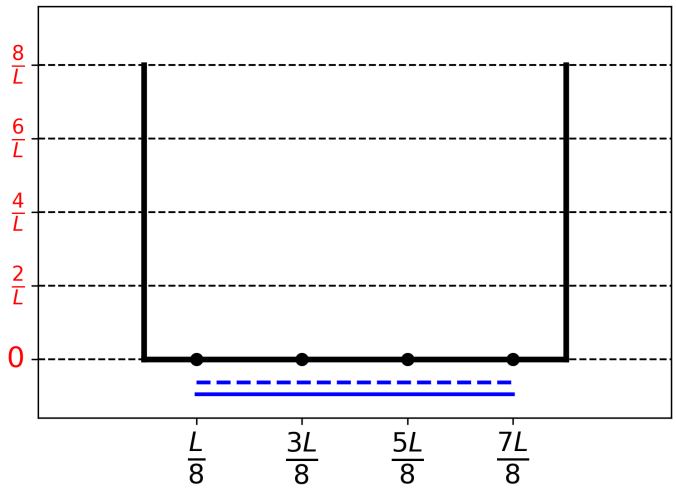
9. **Anna** π-elektronitiheyden arvot mallin 3 mukaisesti kohdissa 0, $L/4$ ja $L/2$.

$\rho(0) =$

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

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

10. **Piirrä** π-elektronitiheys 0:n ja L:n välillä.



11. **Aseta** seuraavat CC-sidokset (B1, B2, …, B5) kasvavan pituuden mukaiseen järjestykseen käyttäen symboleita = tai <:

B1:	C1C2 butadieenimolekyylissä
B2:	C2C3 butadieenimolekyylissä
B3:	C3C4 butadieenimolekyylissä
B4:	CC etaanimolekyylissä
B5:	CC eteenimolekyylissä

Tehtävä T2 7%	Kysymys	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Yhteensä
	Pisteet	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Saadut pisteet											

Tehtävä T2: Vedyn tuottaminen vettä hajottamalla

Dataa:

Yhdiste	$H_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ/mol)	0	−285,8	−241,8	0
$S_m°$ (J/(mol·K)	130,6	69,9	188,7	205,2

Molekulaarinen vety (H_2) on vaihtoehto hiilidioksidia tuottaville polttoaineille. Kuitenkin sen tuottamisen kustannusten ja ympäristövaikutusten alentaminen on haastavaa. Tässä suhteessa veden hajottaminen on lupaava tekniikka.

1. **Laadi ja tasapainota** nestemäisen veden hajoamisreaktion reaktioyhtälö niin, että veden kerroin reaktioyhtälössä on 1.

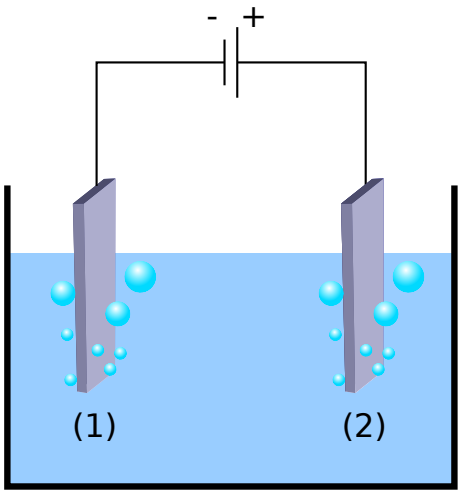
2. **Perustele** annetulla termodynaamisella datalla, onko reaktio termodynaamisesti suotuisa lämpötilassa 298 K.

Laskut:

Onko reaktio termodynaamisesti suotuisa?

☐ Kyllä ☐ Ei

Vettä voidaan hajottaa sähkökemiallisesti kahdella jännitelähteeseen yhdistetyllä elektrodilla happamassa vesiliuoksessa (Kuva 1). Molemmilla elektrodeilla muodostuu kaasukuplia.



Kuva 1. Vettä hajottava sähkökemiallinen kenno.

3. **Laadi ja tasapainota** kummallakin elektrodilla tapahtuvien sähkökemiallisten nettopuolireaktioiden reaktioyhtälöt.

Elektrodilla (1):
Elektrodilla (2):

4. **Johda** annetusta termodynaamisesta datasta (tai kysymyksen 2 vastauksesta) ehto elektrodien välille kytkettävälle jännitteelle $\Delta E_{\text{kytketty}}$ verrattuna laskemaasi arvoon $\Delta E_{\text{teoreettinen}}$, jolla prosessi on termodynaamisesti suotuisa lämpötilassa 298 K, kun kaikki lähtöaineet ja tuotteet ovat perustiloissaan. **Rastita** oikeaa ehtoa vastaava ruutu ja **anna** numeerinen arvo kolmella desimaalilla.

Lasku:

☐ $\Delta E_{\text{kytketty}} = \Delta E_{\text{teoreettinen}}$

☐ $\Delta E_{\text{kytketty}} > \Delta E_{\text{teoreettinen}}$ jossa $\Delta E_{\text{teoreettinen}}$ = …….. V

☐ $\Delta E_{\text{kytketty}} < \Delta E_{\text{teoreettinen}}$ (anna tulos kolmella desimaalilla)

Ellet osannut laskea $\Delta E_{\text{teoreettinen}}$:ta, voit käyttää tehtävän loppuosassa arvoa 1,200 V.

Kokeellisesti tarvitaan korkeampaa jännitettä, jotta vesi hajoaa. Tietylle Pt-katodille pienin jännite, jolla vesi hajoaa, ΔE_{min}, riippuu anodimateriaalista seuraavasti:

Anodi	ΔE_{min} (V)
IrO_x	1,6
NiO_x	1,7
CoO_x	1,7
Fe_2O_3	1,9

ΔE_{min}:n ja $\Delta E_{teoreettinen}$:n välinen erotus aiheuttaa häviöitä laitteessa.

5. **Anna** lauseke laitteen tehohyötysuhteelle $\eta_{sähkö}$ (veden hajottamiseen käytettävän tehon osuus) $\Delta E_{teoreettinen}$:n ja ΔE_{min}:n funktiona. **Laske** veden elektrolyysin tehohyötysuhde, kun käytetään Pt-katodia ja Fe_2O_3-anodia, olettaen identtiset virta-arvot I. **Mikä on** tehokkain anodi?

$\eta_{sähkö}$ =

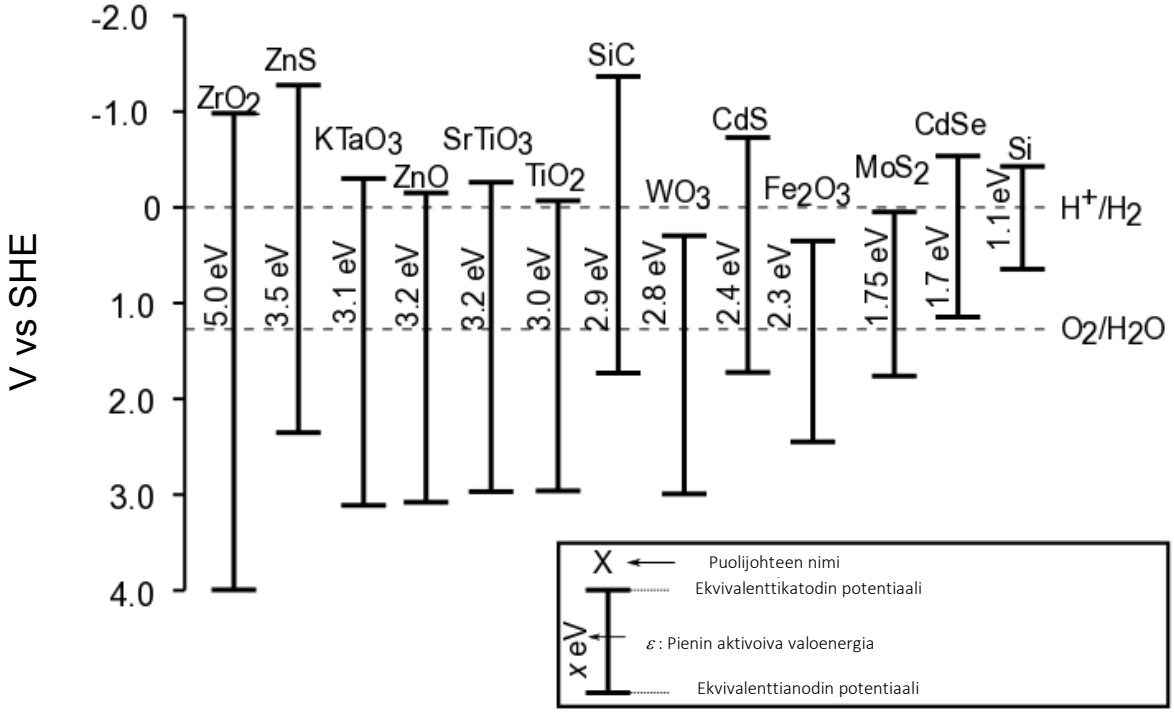
Tehohyötysuhde kun käytetään Pt- ja Fe_2O_3-elekrodeja:

$\eta_{sähkö}$ = %

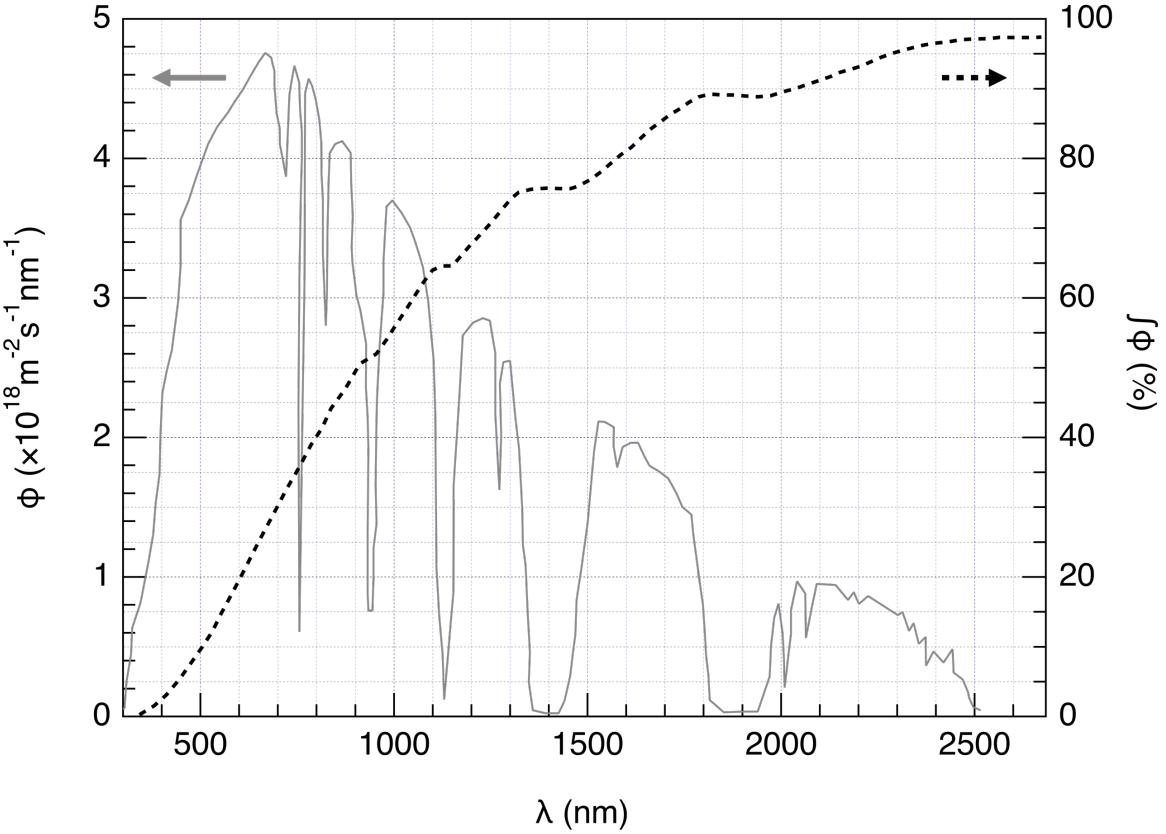
Tehokkain anodi:

Ellet osannut laskea $\eta_{sähkö}$:ä, voit käyttää tehtävän loppuosassa arvoa $\eta_{sähkö}$ = 75%.

Vaihtoehto veden elektrolyysille on veden suora fotokatalyyttinen hajotus. Siinä käytetään puolijohdetta, joka voidaan aktivoida absorboimalla valoa.



Kuva 2. Eri puolijohteiden aktivointiolosuhteet ja ekvivalenttielektrodipotentiaalit. Katkoviivat vastaavat veden hapettumisen ja pelkistymisen potentiaaleja. SHE = Normaalivetyelektrodi.



Kuva 3. Vasen akseli: Auringon fotonivuon ϕ spektrijakauma. Fotonivuo on puolijohteelle saapuvien fotonien määrä yksikköpinta-alaa ja yksikköaikaa kohti. Oikea akseli ja katkoviiva: kumulatiivinen fotonivuo (fotonivuon osuus, jolla on pienempi aallonpituus).

6. **Arvioi** auringon fotonivuon osuus, joka voi aktivoida seuraavat puolijohteet: TiO_2, CdS, Si. **Ilmoita** selkeästi, mitä yhtälöitä ja yksiköitä käytät laskussa.

Selitys/lasku:

	Arvioitu osuus
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

Puolijohteen aktivointi aiheuttaa sen pintapotentiaalien muuttumisen niin, että sitä voidaan pitää kahtena elektrodina, joilla on eri potentiaalit.

7. **Valitse** Kuvan 2 datan perusteella seuraavasta listasta puolijohteet, jotka aktivoituneina voivat toimia sekä anodina että katodina veden hajoamisreaktiolle.

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

8. **Mikä** puolijohde on tehokkain veden hajottamisessa tietyssä auringonpaisteessa, kun sitä käytetään sekä anodina että katodina?

Puolijohdetta valaistiin simuloidulla auringonvalolla lämpötilassa $T = 25$ °C ja paineessa P_{atm} ja tutkittiin H_2:n ja O_2:n kehittymistä. Valoteholla $P = 1{,}0$ kW/m^2 ja fotoelektrodin pinta-alalla $S = 16$ mm^2 kehittyi $V = 0{,}37$ cm^3 H_2(g):tä reaktioajalla $\Delta t = 1$ tunti.

9. **Laske** konversion tehohyötysuhde η_{suora}.

Lasku:

η_{suora} = %

Ellet osannut laskea η_{suoraa}, voit käyttää tehtävän loppuosassa arvoa η_{suora} = 10%.

Nyt voidaan verrata kahta tapaa muuttaa aurinkoenergiaa vedyksi: suora fotokatalyysi ja epäsuora fotoelektrolyysi, jossa yhdistetään aurinkokenno elektrolyysilaitteistoon. Markkinoilla olevien aurinkokennojen hyötysuhteet ovat noin $\eta_{aurinkokennot}$ = 20%.

10. **Vertaa** kahden tavan tehohyötysuhteita, η_{suora} and $\eta_{epäsuora}$, kun elektrolyysiin käytetään Fe_2O_3- ja Pt-elektrodeja.

Lasku:

☐ $\eta_{suora} > \eta_{epäsuora}$ ☐ $\eta_{suora} \approx \eta_{epäsuora}$ ☐ $\eta_{suora} < \eta_{epäsuora}$

Tehtävä T3 5%	Kysymys	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Yhteensä
	Pisteet	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Saadut pisteet													

Tehtävä T3: Hopeakloridista

Dataa lämpötilassa 298 K:

$pK_{s1}(AgCl) = 9{,}7$; $pK_{s2}(Ag_2CrO_4) = 12$
Kompleksin $[Ag(NH_3)_n]^+$ kokonaisstabiilisuusvakio (kokonaismuodostumisvakio): $\beta_n = 10^{7,2}$
Potentiaaleja normaalivetyelektrodiin verrattuna:
$Ag^+/Ag(s)$:n normaalipotentiaali: $E°(Ag^+/Ag(s)) = 0{,}80$ V
$O_2(aq)/HO^-(aq)$:n vallitseva potentiaali merivedessä: $E'(O_2(aq)/HO^-(aq)) = 0{,}75$ V

Osa A: Sitaatteja Louis Joseph Gay-Lussacin kemiantunnilta

Seuraavat sitaatit Louis Joseph Gay-Lussacin (ranskalainen kemisti ja fyysikko, 1778–1850) kemiantunnilta käsittelevät hopeakloridin ominaisuuksia.

Sitaatti A: "Nyt puhun hopeakloridista, joka on maidonvalkoinen kiinteä aine. Sitä voidaan helposti valmistaa kaatamalla suolahappoa hopeanitraatin vesiliuokseen."
Sitaatti B: "Yhdisteellä ei ole makua, koska se on liukenematon."
Sitaatti C: "Yhdiste on kokonaan liukenematon alkoholiin ja jopa happoihin, paitsi väkevään suolahappoon, joka liuottaa sen helposti."
Sitaatti D: "Toisaalta hopeakloridi on runsasliukoinen ammoniakin vesiliuokseen."
Sitaatti E: "Siitä hopeakloridi saadaan muodostumaan takaisin lisäämällä happoa, joka reagoi ammoniakin kanssa."
Sitaatti F: "Jos haihdutat suolaista merivettä hopeakulhossa, saat epäpuhdasta natriumkloridia, jonka seassa on maidonvalkoista kiinteää ainetta."

1. **Sitaatti A: <u>Laadi ja tasapainota</u>** reaktioyhtälö AgCl(s):n synteesille.

2. **Sitaatti B: <u>Laske</u>** AgCl(s):n liukoisuus *s* veteen (mol/l) lämpötilassa 298 K.

Lasku:

s = mol/l

3. **Sitaatti C:** Erittäin väkevässä kloridi-ioniliuoksessa muodostuu hyvin määritelty kompleksi metalliligandisuhteella 1:2. **Kirjoita** seuraavan kvalitativiisen akselin (pCl kasvaa vasemmalta oikealle) jokaiselle katkoviivalle kulloinkin dominoiva hopeaspesies liuoksessa tai vallitseva kiinteä hopeaspesies. Rajakohtien pCl-arvoja ei tarvitse laskea.

Sitaatti D: Kun hopeakloridiin lisätään ammoniakkia, muodostuu hyvin määritelty kompleksi ligandien lukumäärällä *n*.

4. **Laadi ja tasapainota** reaktioyhtälö kompleksin $[Ag(NH_3)_n]^+$ synteesille hopeakloridista ja **laske** reaktion tasapainovakion arvo.

Reaktioyhtälö:

Lasku:

$K =$

Ellet osannut laskea K:ta, voit käyttää tehtävän loppuosassa arvoa $K = 10^{-3}$.

5. 0,1 mooliin hopeakloridia 1 litrassa vettä lisätään ammoniakkia, kunnes viimeinen kiinteän aineen hitunen liukenee. Tällöin $[NH_3]$ = 1,78 mol/l. **Määritä** kompleksin ligandien lukumäärä *n* jättäen liuoksen tilavuuden kasvaminen huomioimatta.

Lasku:

$n =$

6. **Laadi ja tasapainota sitaattia E** vastaava reaktioyhtälö.

7. **Laadi ja tasapainota sitaatissa F** mainitun kiinteän aineen muodostumisen reaktioyhtälö olettaen, että merivesi on lievästi emäksistä ja sisältää runsaasti O_2:a (molekulaarista happea) ja että metallinen hopea voi pelkistää O_2:n sellaisissa oloissa**.** Käytä reaktioyhtälössä kerrointa 1 O_2:lle. **Laske** reaktion tasapainovakion arvo lämpötilassa 298 K.

Reaktioyhtälö:

Lasku:

$K =$

Osa B: Mohrin menetelmä

Mohrin menetelmässä Cl^- titrataan Ag^+:lla kaliumkromaatin ($2K^+$, CrO_4^{2-}) läsnäollessa. 0,5 ml $7{,}76 \cdot 10^{-3}$ mol/l K_2CrO_4-liuosta lisätään tilavuuteen V_0 = 20,00 ml natriumkloridiliuosta, jonka konsentraatio C_{Cl} on tuntematon. Tämä liuos titrataan hopeanitraatilla (Ag^+, NO_3^-), jonka konsentraatio on C_{Ag} = 0,050 mol/l, mikä heti aiheuttaa kiinteän aineen **A** muodostumisen. Kulutuksella V_{Ag} = 4,30 ml ilmestyy punainen saostuma (kiinteä aine **B**).

8. **Laadi ja tasapainota** kokeen kahden reaktion reaktioyhtälöt ja **laske** reaktioiden tasapainovakioiden arvot.

K_1 =

K_2 =

9. **Tunnista** kiinteät aineet.

Kiinteä aine **A**:

Kiinteä aine **B**:

10. **Laske** kloridi-ionien konsentraatio C_{Cl} natriumkloridiliuoksessa.

Lasku:

C_{Cl} = mol/l

Ellet osannut laskea C_{Cl}:ää, voit käyttää tehtävän loppuosassa arvoa C_{Cl} = 0,010 mol/l.

11. **Laske** pienin tilavuus V_{Ag}(min), jolla muodostuu saostumaa AgCl(s).

Lasku:

V_{Ag}(min) = ml

12. **Laske** kloridi-ionien jäännöskonsentraatio $[Cl^-]_{jäännös}$, kun hopeakromaatti alkaa saostua. **Perustele**, miksi CrO_4^{2-} on hyvä titrauksen päätepisteen indikaattori vertaamalla kahta arvoa.

Lasku:

$[Cl^-]_{jäännös}$ = mol/l

CrO_4^{2-} on hyvä titrauksen päätepisteen indikaattori koska:

Tehtävä T4 7%	Kysymys	1	2	3	4	5	6	7	8	Yhteensä
	Pisteet	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Saadut pisteet									

Tehtävä T4: Ruudista jodin löytymiseen

1800-luvulla ranskalainen yrittäjä B. Courtois erikoistui valmistamaan nitraattia **A** ($\mathbf{M_A}(NO_3)_m$), jota käytettiin ruudissa. Alunperin **A**:ta tuotiin Aasiasta, mutta myöhemmin sitä valmistettiin nitraatista **B** ($\mathbf{M_B}(NO_3)_n$) vaihtoreaktiolla yhdisteen **C** kanssa, jota eristettiin levästä.

1. **Määritä** kaavat nitraateille **A** ja **B**, kun tiedät, että ne ovat vedettömiä alkali- tai maa-alkalimetallin suoloja ($\mathbf{M_A}$ ja $\mathbf{M_B}$). Yksi nitraateista sisältää enintään 1 massa-% metalleja sisältämättömiä epäpuhtauksia, kun taas toinen sisältää 9 ± 3 massa-% epäpuhtauksia. Metallien osuus $\mathbf{M_A}$ ja $\mathbf{M_B}$ näytteissä on 38,4 massa-% ja 22,4 massa-% tässä järjestyksessä. **Perustele** vastauksesi laskuilla.

A: ja **B**:

A:n valmistuksessa 262,2 g kiinteää yhdistettä **C** lisättiin liuokseen, joka sisälsi 442,8 g **B**:tä. **B**:tä tiedetään olevan ylimäärä. Tuloksena muodostui 190,0 g valkoista saostumaa **D**, joka suodatettiin. Suodos haihdutettiin ja saatiin kiinteä seos **E**, jota kuumennettiin kunnes näytteen (sisälsi vain nitriittejä, NO_2^-) massa ei muuttunut. Ainoa kaasumainen tuote oli O_2, jota muodostui 60,48 litraa 0 °C:ssa 1 atm:n paineessa (O_2:a voidaan pitää ideaalikaasuna).

2. **Laske** seoksen **E** massaprosenttinen koostumus, kun tiedät, että se sisälsi ainoastaan yhdisteitä **A** ja **B**, eikä muita epäpuhtauksia ja että **C**:tä käytettiin puhtaana vedettömänä olomuotona.

massa-% **A**: ja **B**:

3. **<u>Määritä</u>** yhdisteiden **C** ja **D** kaavat ja **<u>kirjoita</u>** tasapainotettu reaktioyhtälö **B**:n ja **C**:n reagoidessa.

C: ja **D**:

Reaktio **B**:n ja **C**:n välillä:

Vuonna 1811 tutkiessaan levätuhkia Courtois huomasi, että kupariastiat kuluivat normaalia nopeammin. Kun hän tutki tätä ilmiötä, hänen kissansa astui laboratorioon ja kaatoi väkevän rikkihappoliuoksen kuiville levätuhkille: violetteja höyryjä nousi astiasta välittömästi (**1**, rikkihappo on hapetin): jodi (I_2) oli löydetty! Jodi oli syynä kuparin korroosioon **(2)**. Kuitenkin jodin lääkinnällisistä käyttötarkoituksista johtuen Courtois alkoi valmistaa sitä levän ja kloorin reaktiolla (**3**).
Nykyään jodia valmistetaan joukosta reagensseja (NO_3^-, I^-, H^+) (**4**) tai (IO_3^-, I^-, H^+) (**5**).

4. **<u>Kirjoita</u>** tasapainotetut reaktioyhtälöt reaktioille **1–5**.

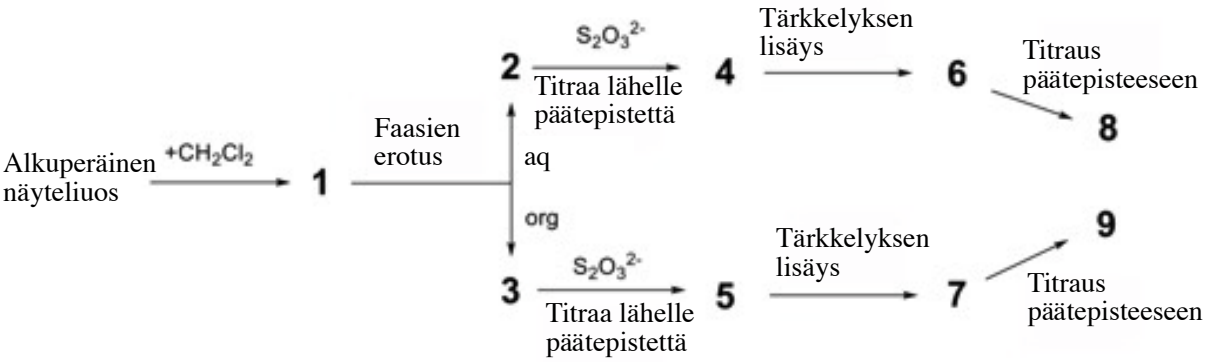
1	
2	
3	
4	
5	

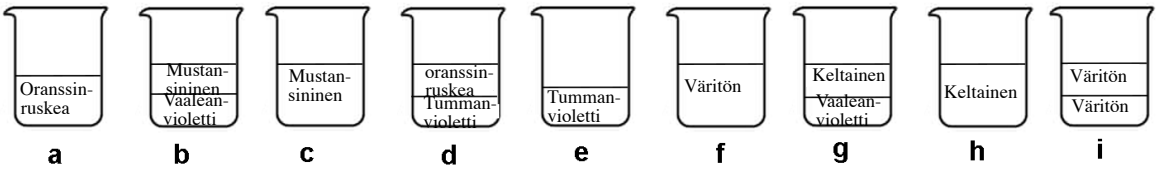
Jodi on hyvin niukkaliukoinen veteen, mutta se liukenee huomattavasti paremmin, kun jodidi-ioneja lisätään. Yhdessä ne muodostavat ioneja kuten trijodidin, I_3^-:

$$I^-(aq) + I_2(aq) = I_3^-(aq) \qquad \textbf{(6)}$$

Tasapainoa (**6**) voidaan tutkia uuttamalla I_2 dikloorimetaanilla. Tosiaan, I^- ja I_3^- eivät liukene orgaanisiin liuottimiin, mutta I_2 liukenee, ja kun se uutetaan, se on 15 kertaa konsentroidumpaa dikloorimetaanissa kuin vedessä.

Suoritettiin seuraavanlainen koe. Alkuperäinen näyteliuos valmistettiin liuottamalla muutama kide kiinteää jodia 50,0 ml:aan kaliumjodidin (0,1112 g) vesiliuosta. Sitten lisättiin 50,0 ml dikloorimetaania ja seosta sekoitettiin voimakkaasti, kunnes tasapaino saavutettiin. Faasien erottamisen jälkeen molemmat faasit titrattiin tärkkelyksen läsnäollessa 16,20 ml:lla (orgaaninen faasi) ja 8,00 ml:lla (vesifaasi) standardiliuosta, joka sisälsi natriumtiosulfaatin pentahydraattia (14,9080 g 1,000 l:ssa liuosta). Prosessin kaavio on esitetty alla:





5. **<u>Löydä</u>** vastaavuus kaavion vaiheiden (**1**–**9**) ja niitä esittävien kuvien (**a**–**i**) välillä.

Vaihe	Kuva
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Laadi ja tasapainota** reaktioyhtälöt kahdelle mahdolliselle reaktiolle vesifaasissa, kun jodispesieksiä titrataan natriumtiosulfaatilla.

7. **Laske** alkuperäisessä näyteliuoksessa olleen jodin massa.

$m(I_2)$ = g

8. **Laske** tasapainovakio K reaktion (**6**) tasapainolle.

$K =$

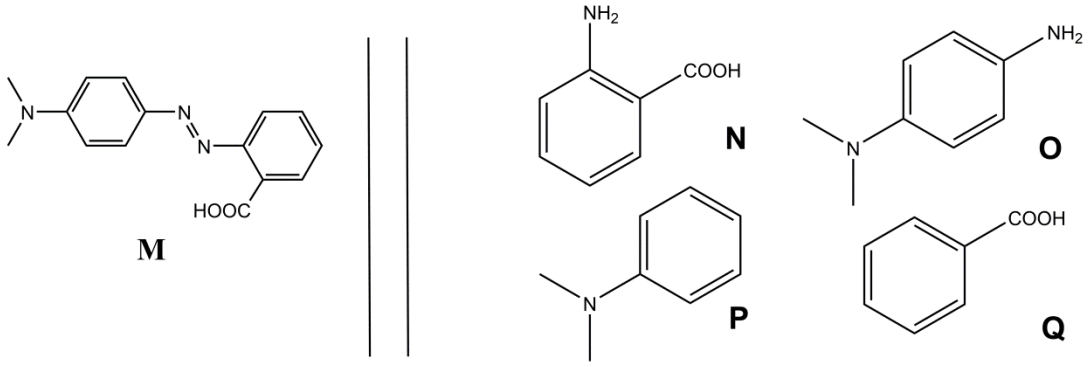
Tehtävä T5 8%	Kysymys	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Yhteensä
	Pisteet	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Saadut pisteet													

Tehtävä T5: Kompleksit nanokoneiden muodostamiseen

Nanokoneet ovat molekyylitason muodostumia, jotka mahdollistavat energian muuttamisen nanomittaluokan liikkeeksi esimerkiksi lääkkeiden kohdennettuun annosteluun. Useat nanokoneet hyödyntävät atsoyhdisteiden (R–N=N−R') UV-valon vaikutuksesta tapahtuvaa isomerisaatiota.

1. **Piirrä** atsobentseenin (H_5C_6–N=N–C_6H_5) stereoisomeerit ja **piirrä** viiva niiden hiiliatomien välille, jotka ovat kauimpana toisistaan. **Vertaile** näitä kahta matkaa keskenään (d_{trans} ja d_{cis}).

trans	*cis*
Vertailu: d_{trans}	d_{cis}



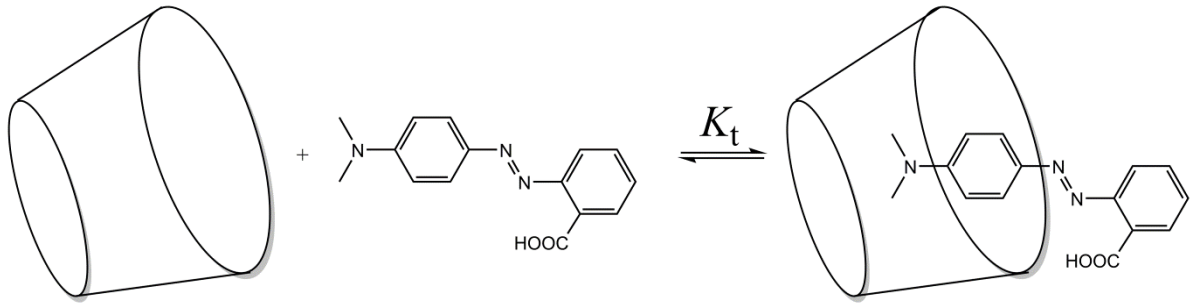
*Kuva 1. Mahdolliset lähtöaineet yhdisteen **M** synteesiin.*

2. **M** voidaan syntetisoida kahdessa vaiheessa yksinkertaisista lähtöaineista (Kuva 1). **Valitse** ehdotettujen lähtöaineiden (**N**, **O**, **P** ja **Q**) joukosta ne, jotka voivat tuottaa yhdistettä **M** korkealla regioselektiivisyydellä. Synteesin ensimmäissä vaiheessa käytetään reagenssina natriumnitriittiä ($NaNO_2$) kylmässä suolahapon vesiliuoksessa.

Lähtöaineet:	ja

Assosiaatiovakion K_t määritys

β-syklodekstriini (**C**, Kuva 2) on glukoosin syklinen heptameeri, joka voi muodostaa inkluusiokomplekseja atsoyhdisteiden kanssa. Kohdissa 3–6 määritetään spektroskooppisesti assosiaatiovakio K_t, joka kuvaa inkluusiokompleksin CM_{trans} muodostumista, kuten Kuvassa 2 on esitetty.



C **M_{trans}** **CM_{trans}**

Kuva 2. Inkluusiokompleksin **CM_{trans}** *muodostuminen.*

Useampi liuos valmistetaan sekoittamalla **C**:tä ja **M_{trans}**:a eri suhteissa, jolloin saadaan alkukonsentraatiot $[\mathbf{C}]_0$ ja $[\mathbf{M_{trans}}]_0$. $[\mathbf{M_{trans}}]_0$ on sama kaikissa liuoksissa, $[\mathbf{C}]_0$ vaihtelee. Seurataan absorbanssin eron ΔA kehittymistä tietyllä aallonpituudella kunkin liuoksen ja puhtaan **M_{trans}**-liuoksen välillä. **CM_{trans}**:n ja **M_{trans}**:n molaarisia absorptiokertoimia merkitään $\varepsilon_{CMtrans}$ ja ε_{Mtrans}. L on säteen kulkema matka näytteen läpi. **C**:n absorptiokerroin (ε_C) on mitättömän pieni.

3. **Osoita**, että $\Delta A = \alpha \cdot [\mathbf{CM_{trans}}]$ ja **ilmaise** α tunnet(t)u(je)n vakio(ide)n funktiona.

Osoitus:

$\alpha =$

4. **Osoita**, että kun **C**:tä on suuri ylimäärä $\mathbf{M_{trans}}$:n suhteen (eli $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{trans}}]_0$), **C**:n konsentraatiota voidaan pitää vakiona, $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$.

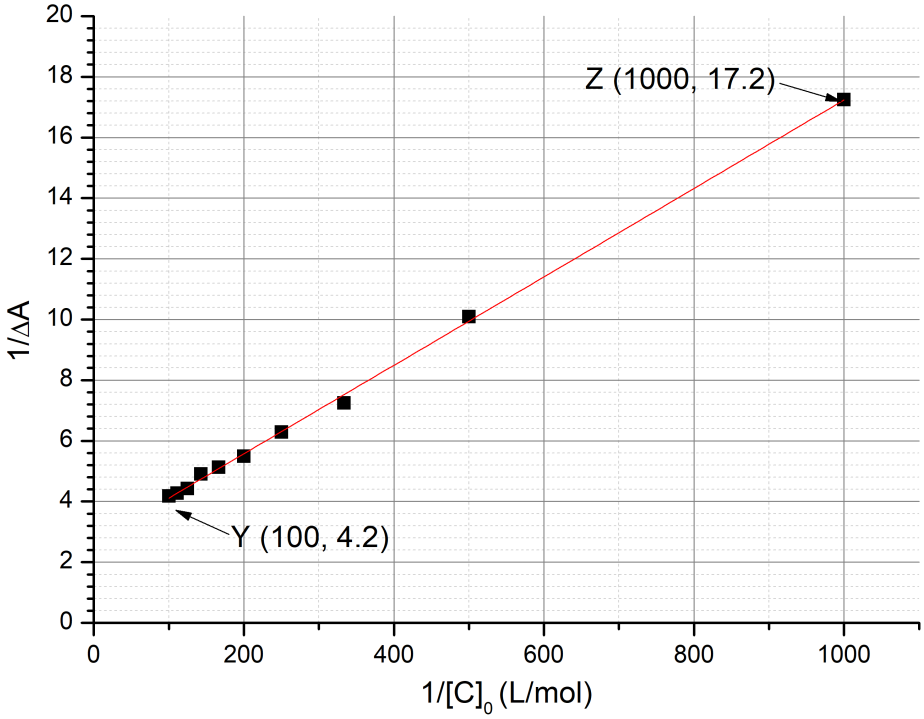
Osoitus:

5. **Osoita**, että kun **C**:tä on suuri ylimäärä $\mathbf{M_{trans}}$:n suhteen (eli $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{trans}}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [\mathbf{C}]_0}{1 + K_t \cdot [\mathbf{C}]_0}$ ja **ilmaise** β tunnet(t)u(je)n vakio(ide)n ja alkukonsentraatioiden funktiona.

Osoitus:

$\beta =$

6. **<u>Määritä</u>** K_t käyttäen seuraavaa kokeellisesti saatua kuvaajaa (Kuva 3).



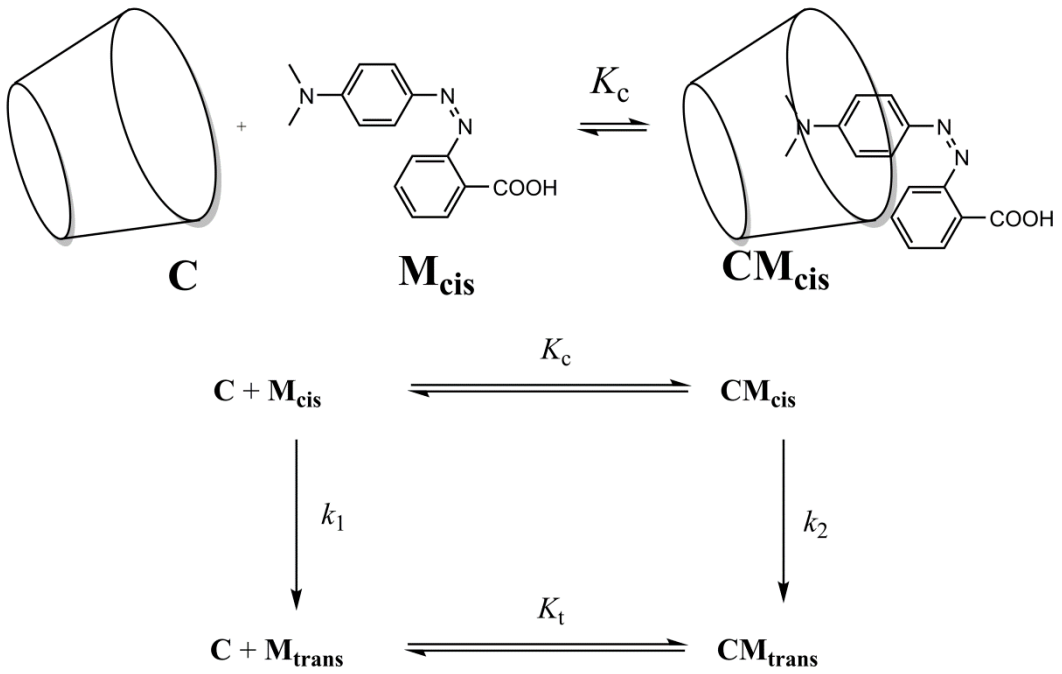
*Kuva 3. 1/*Δ*A*:n *kehitys 1/[**C**]₀:n funktiona.*

Laskut:

K_t =

Assosiaatiovakion K_c määritys

Kohdissa 7-9 määritetään kineettisten tutkimusten avulla assosiaatiovakio K_c, joka kuvaa inkluusiokompleksin $\mathbf{CM_{cis}}$ muodostumista $\mathbf{M_{cis}}$:n, kanssa. Näytettä, jossa on vain $\mathbf{M_{trans}}$ säteilytetään, jolloin muodostuu tunnettu määrä $\mathbf{M_{cis}}$:ä, $[\mathbf{M_{cis}}]_0$. Sen seurauksena $\mathbf{M_{cis}}$ (vapaa tai inkluusiokompleksissa oleva) isomeroituu termisesti $\mathbf{M_{trans}}$:ksi. **C**:n puuttuessa isomerisaatio noudattaa ensimmäisen kertaluvun kinetiikkaa nopeusvakiolla k_1. Kaikki kompleksitasapainot ovat huomattavasti nopeampia kuin isomerisaatioprosessi. Koetta vastaava kineettinen malli on esitetty Kuvassa 4.



Kuva 4. Kineettinen malli $\boldsymbol{M_{cis}}$:n *isomeroitumiselle* ***C****:n läsnäollessa.*

$\mathbf{M_{cis}}$:n (vapaan ja kompleksoidun) katoamisnopeus r on määritelty seuraavasti

$$r = k_1[\mathbf{M_{cis}}] + k_2[\mathbf{CM_{cis}}]$$

Kokeiden perusteella r noudattaa näennäistä ensimmäisen kertaluvun kinetiikkaa näennäisellä nopeusvakiolla k_{obs}:

$$r = k_{obs}([\mathbf{M_{cis}}] + [\mathbf{CM_{cis}}])$$

7. **Osoita,** että $k_{\mathrm{obs}} = \frac{\gamma+\delta\cdot k_2[\mathbf{C}]}{1+K_{\mathrm{c}}[\mathbf{C}]}$ ja **ilmaise** γ ja δ tunnet(t)u(je)n vakio(ide)n funktiona.

Osoitus

γ = ja δ =

8. **Valitse,** missä kaikissa olosuhteissa puoliintumisaika $t_{1/2}$, joka vastaa k_{obs}:a voidaan ilmaista $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma}\,(1 + K_{\mathrm{c}}[\mathbf{C}]_0)$, olettaen, että $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{cis}}]_0$. **Perustele** vastauksesi matemaattisesti.

- ☐ $\mathbf{M_{cis}}$ isomeroituu todella hitaasti syklodekstriinin sisällä
- ☐ Vapaa $\mathbf{M_{cis}}$ isomeroituu todella hitaasti
- ☐ $\mathbf{CM_{cis}}$ on erittäin stabiili
- ☐ $\mathbf{CM_{trans}}$ on erittäin stabiili

Osoitus:

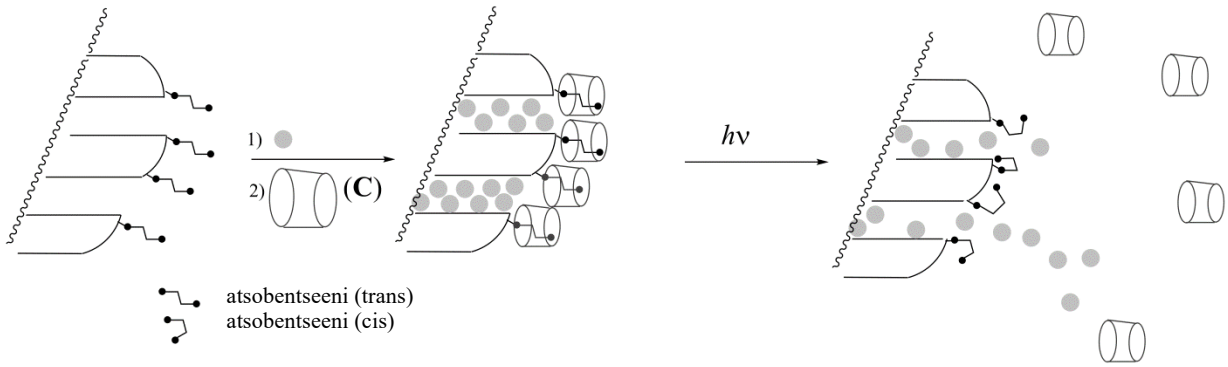
9. Olettaen, että kohdan 8 ehto/ehdot täyttyvät, määritä K_c sovittamalla suora alla olevaan dataan. Voit käyttää laskinta tai piirtää kuvaajan.

$[\mathbf{C}]_0$ (mol/l)	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol/l)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3{,}0\cdot10^{-3}$	5,9
$1{,}0\cdot10^{-4}$	3,2	$5{,}0\cdot10^{-3}$	7,7
$5{,}0\cdot10^{-4}$	3,6	$7{,}5\cdot10^{-3}$	9,9
$1{,}0\cdot10^{-3}$	4,1	$1{,}0\cdot10^{-2}$	12,6

Sovitetun suoran yhtälö:

K_c =

Nanokoneiden muodostuminen



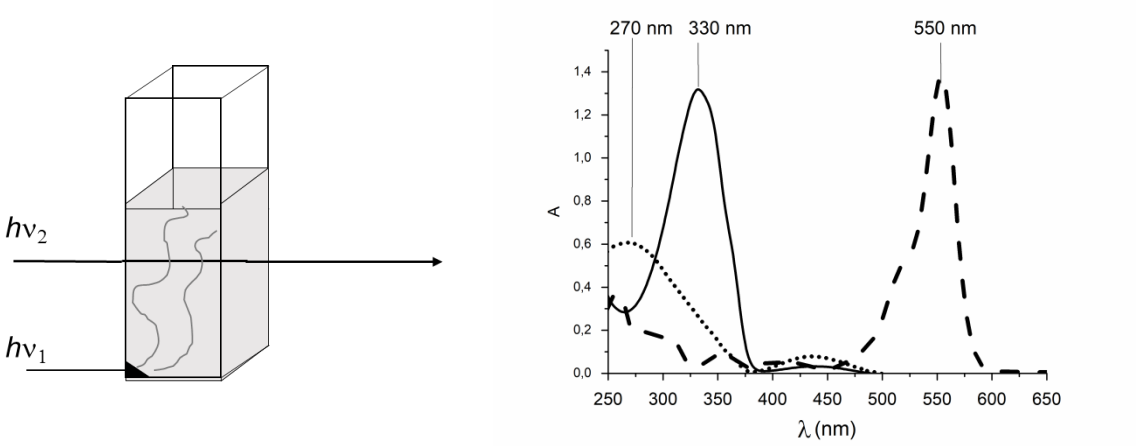
Kuva 5. Valon laukaiseman isomerisaation aiheuttama atsobentseeni-syklodekstriini - inkluusiokompleksin purkautuminen, joka mahdollistaa väriaineiden vapautumisen (harmaat pallot).

Eräs toinen atsobentseeniyhdiste (jolla $K_c << K_t$), joka on alunperin trans-konfiguraatiossa, on kovalenttisesti sidottu silikaan (Kuva 5). Silikahuokoset täytetään väriaineella (rodamiini B, harmaat pallot kuvassa 5) ja kun lisätään **C**, muodostuu inkluusiokompleksi, joka tukkii huokoset ja estää väriaineen leviämisen.

10. **<u>Valitse</u>** oikeat olosuhteet (vain yksi vaihtoehto), että huokoset ovat alunperin tukittuina **C**:n läsnäollessa ja että väri voidaan vapauttaa säteilytyksellä.

- ☐ $K_t >> 1$
- ☐ $K_t >> 1$ ja $K_c << 1$
- ☐ $K_t / K_c << 1$
- ☐ $K_t >> 1$ ja $K_c >> 1$
- ☐ $K_c << 1$

Kyseinen atsobentseeni-silika-jauhe ladattuna väriaineella asetetaan kyvetin kulmaan (Kuva 6) niin, että tämä jauhe ei voi siirtyä liuokseen. Jauhetta säteilytetään aallonpituudella λ_1 värin vapautumisen laukaisemiseksi huokosista (Kuva 5). Vapautumisen seuraamiseksi absorptiospektroskopian keinoin liuoksen absorbanssia mitataan aallonpituudella λ_2.



Kuva 6. Vasemmalla: kokeellinen järjestely, jolla seurataan väriaineen vapautumista. Oikealla: absorptiospektri trans-atsobentseenille (yhtenäinen viiva), cis-atsobentseenille (pisteistä koostuva viiva) ja rodamiini B:lle (katkoviiva).

11. **<u>Määritä</u>** λ_1.

λ_1 = nm

12. **<u>Määritä</u>** λ_2.

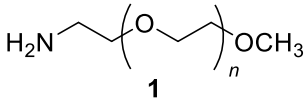
λ_2 = nm

Tehtävä T6 8%	Kysymys	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Yhteensä
	Pisteet	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Saadut pisteet										

Tehtävä T6: Lohko-kopolymeerin karakterisointi

Lohko-kopolymeerit, joita saadaan linkittämällä yhteen erilaisia polymeerejä (lohkoja), omaavat ainutlaatuisia ominaisuuksia kuten kyvyn itsejärjestäytyä. Tässä tehtävässä tutkitaan tälläisen makromolekyylin synteesiä ja karakterisointia.

Ensimmäisen lohkon tutkiminen



1

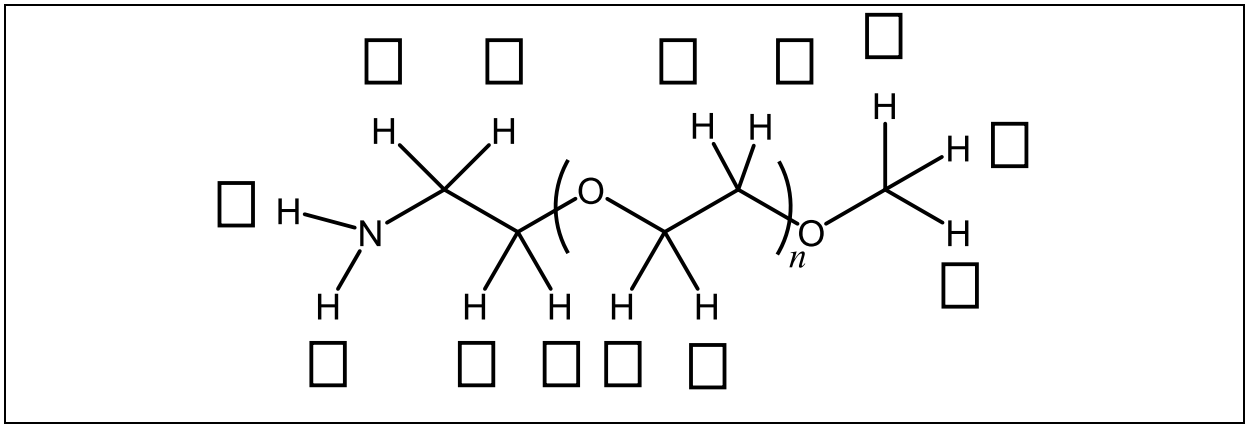
Ensimmäisessä osassa tutkimme vesiliukoista homopolymeeriä **1** (α-metoksi-ω-aminopolyetyleeniglykolia).

Yhdisteen **1** ^{1}H NMR -spektri (DMSO-d_6, 60 °C, 500 MHz) sisältää seuraavat signaalit:

Merkki	δ (ppm)	Piikin pinta-ala
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	~ 3,5	133,7

*Taulukko 1. *Kun läsnä on D_2O:ta, signaali kohdassa 2,7 ppm katoaa.*

1. **Valitse** kullekin kuvan protonille oikea ^{1}H NMR-signaali (a, b, c tai d) Taulukosta 1.



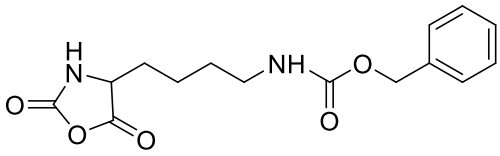
2. **Ilmaise** keskimääräinen polymeroitumisaste *n* toistuvan jakson NMR-piikin pinta-alan A_{OC2H4} ja ketjun päädyn metyyliryhmän NMR-piikin pinta-alan A_{OCH3} funktiona. **Laske** *n*.

n =

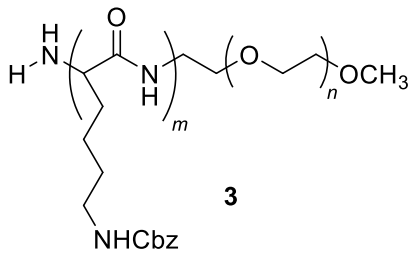
Ellet osannut laskea suureen n arvoa, voit käyttää tehtävän loppuosassa arvoa n = 100..

Kaksoislohko-kopolymeerin tutkiminen

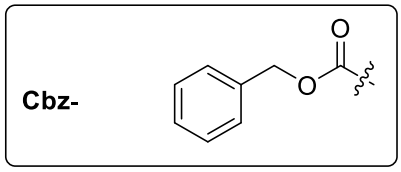
Kopolymeerin toisen lohkon synteesi tehdään reagoittamalla **1**:n kanssa **2** (ε-(bentsyylioksikarbonyyli)lysiini *N*-karboksianhydridi).
Synteesin tuotteena on lohko-kopolymeeri **3**.



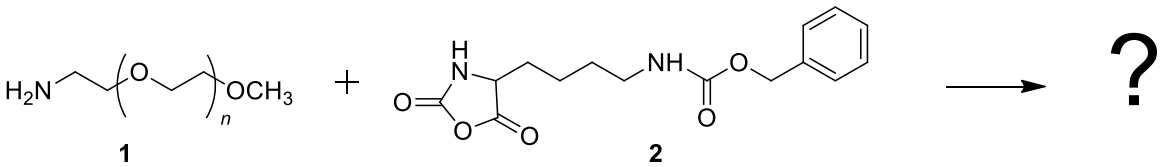
2: $C_{15}H_{18}N_2O_5$, 306.3 g mol^{-1}



3



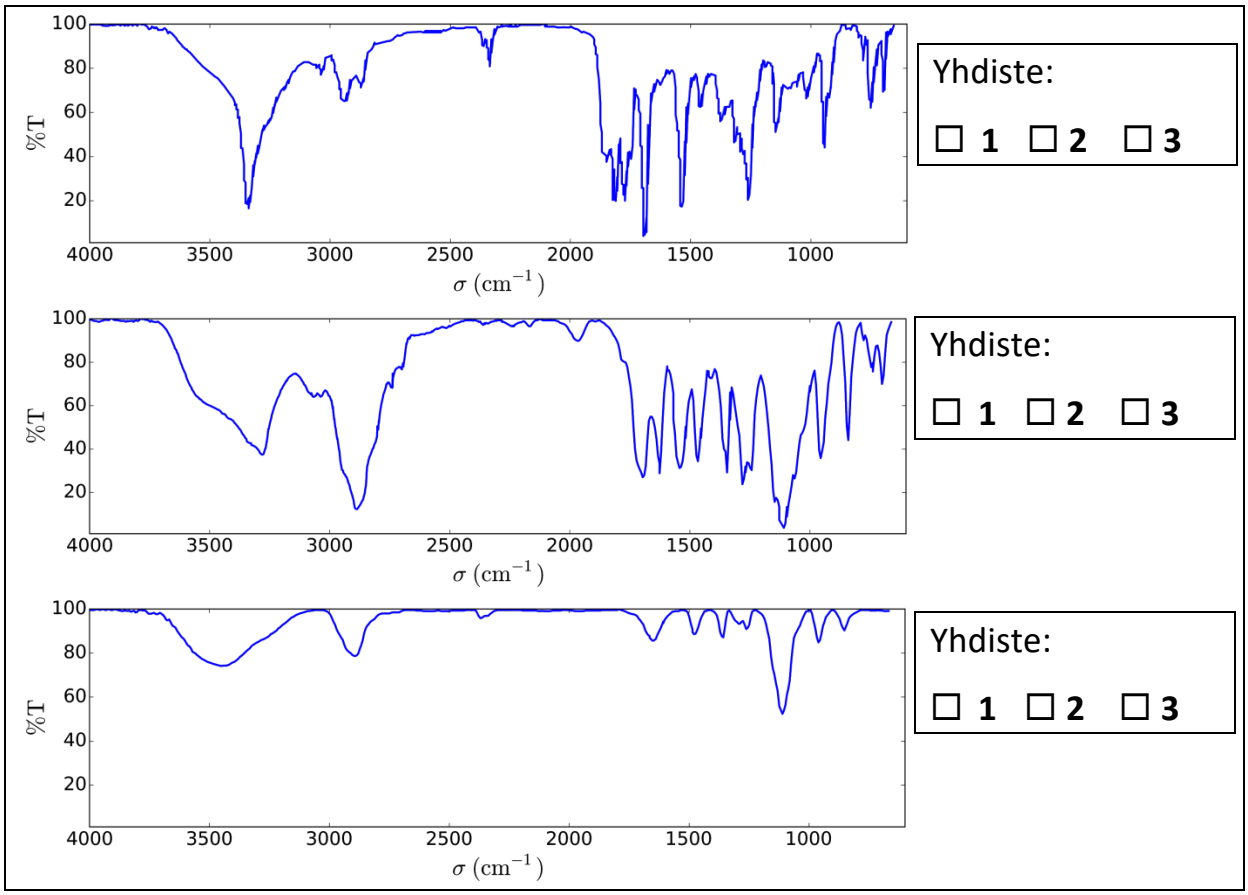
3. **Piirrä** reaktion välituote, joka muodostuu ensimmäisessä vaiheessa, kun **1** lisätään **2**:een. Mekanismin toisessa vaiheessa muodostuu kaasumolekyyli **G**. **Piirrä** sen rakenne.



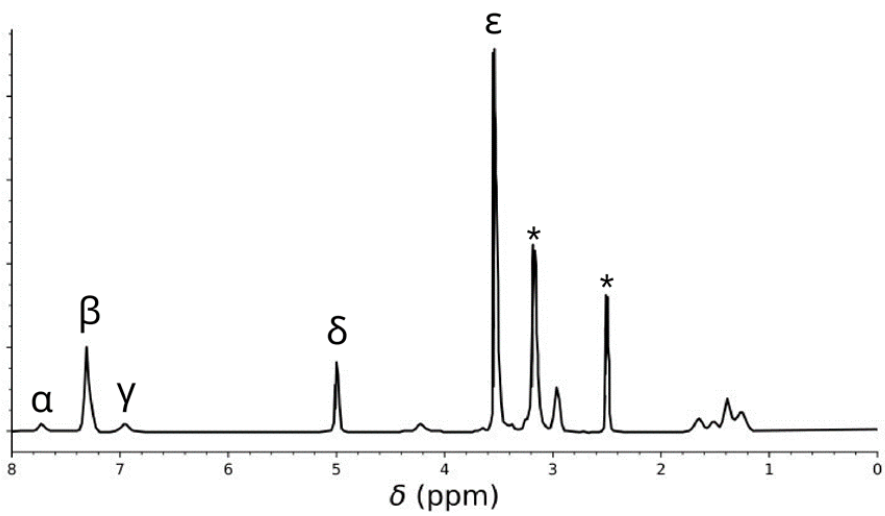
1 **2**

G:

4. Yhdisteiden karakterisoimiseksi on tehty infrapunamittauksia (IR). **Valitse** oikea IR-spektri kullekin yhdisteelle **1**, **2** ja **3**.



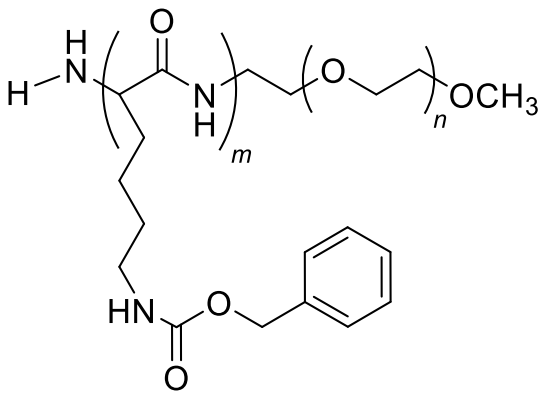
5. Kuvassa 1 on esitetty kopolymeerin **3** ^{1}H NMR-spektri (DMSO-d_6:ssa, 60 °C, 500 MHz). **Laske** sen lukumääräkeskimääräinen moolimassa M_n käyttäen hyväksi osaa tai kaikkia ^{1}H NMR -signaaleja, joiden pinta-alat on esitetty Taulukossa 2 ja huomioiden *n* kysymyksestä 2. **Piirrä** ympyrä(t) sen/niiden atomiryhmän/-ryhmien ympärille, jo(i)ta käytit ja **merkitse** vastaava(t) symboli(t) (α, β…) niiden viereen.



*Kuva 1. Signaalit merkittynä * ovat vedestä ja liuottimesta.*

Taulukko 2.

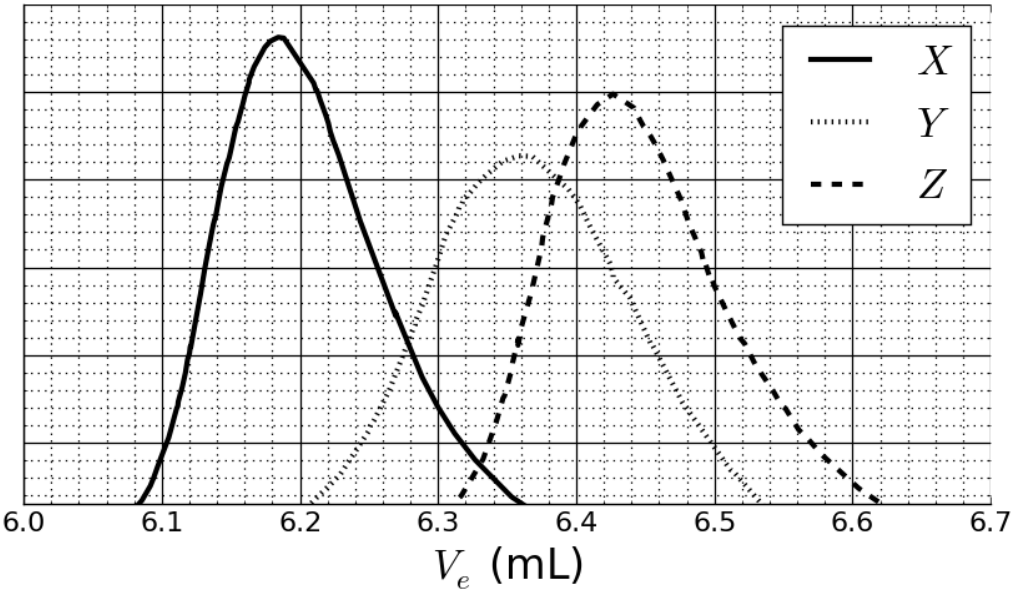
Piikki	Pinta-ala
α	22,4
ß	119
γ	23,8
δ	47,6
ε	622



M_n = kg/mol

Anna vastauksesi kahden desimaalin tarkkuudella.

Reaktiossa, jossa **1** reagoi **2**:n kanssa 40 °C:n lämpötilassa, syntyi tuotteena erilaisia kopolymeerejä: 20 h jälkeen kopolymeeriä **3a**, 25 h jälkeen kopolymeeriä **3b** ja 30 h jälkeen kopolymeeriä **3c**. Kokoekskluusiokromatografiamittausten (SEC, size-exclusion chromatography) tulokset kokeista on esitetty Kuvassa 2.

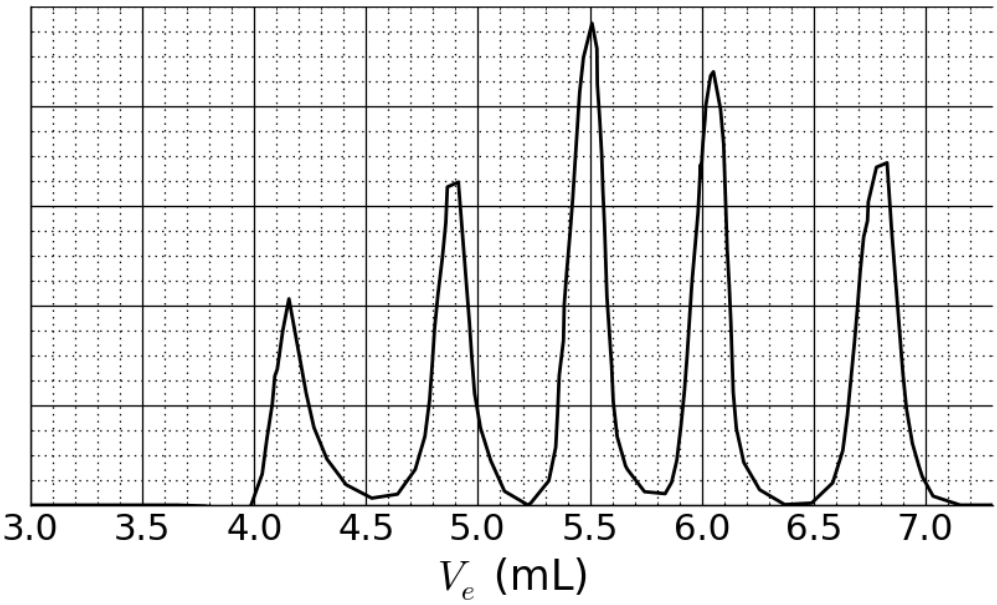


*Kuva 2. Yhdisteiden **3a**, **3b** ja **3c** SEC-kromatogrammit eluutiotilavuuden V_e funktiona.*

6. **Valitse** kuvasta oikeat signaalit kopolymeereille **3a**, **3b** ja **3c**.

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

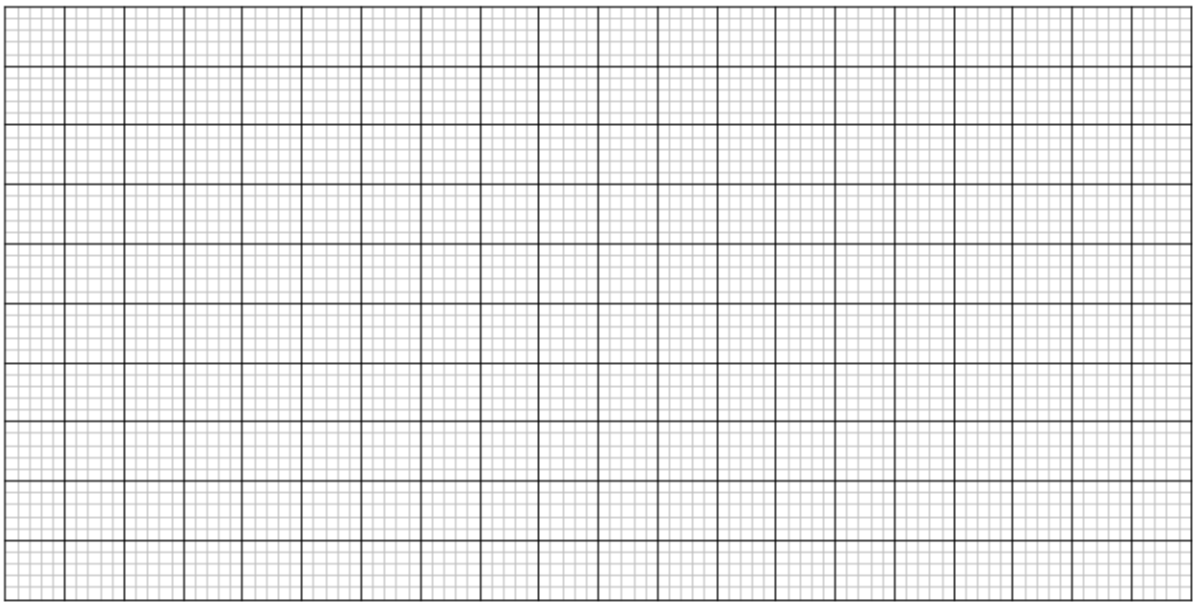
Kromatogrammin kalibroimiseksi analysoitiin standardisekoitus polymeerejä, joiden massat tunnetaan (3, 30, 130, 700, 7000 kg/mol) (Kuva 3).
Moolimassan 10-kantaisen logaritmin arvo on eluutiotilavuuden V_e lineaarinen funktio.



Kuva 3. Standardisekoituksen SEC-kromatogrammi.

7. **Määritä** SEC-kromatogrammeja (Kuvat 2 ja 3) hyväksikäyttäen V_e polymeerille, joka vastaa käyrää X ja **arvioi** sen perusteella kopolymeerin toisen lohkon polymerisaatioaste m. Näytä laskusi **yksityiskohtaisesti**; voit käyttää laskinta tai piirtää kuvaajan.

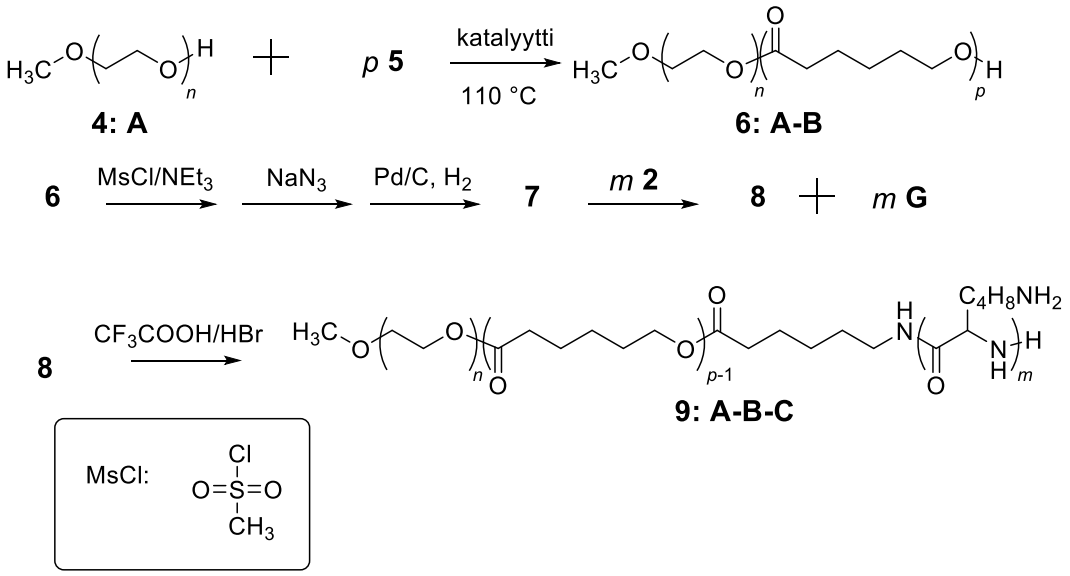
V_e = ml



m =

Kolmoislohko-kopolymeerin synteesi

Biologisiin sovelluksiin, jotka liittyvät misellien muodostukseen, voidaan syntetisoida kolmoislohko-kopolymeeri **9** lisäämällä välilohko **B** käyttämällä monomeeriä **5.**



8. **<u>Piirrä</u>** rakenteet **5**, **7** ja **8**.

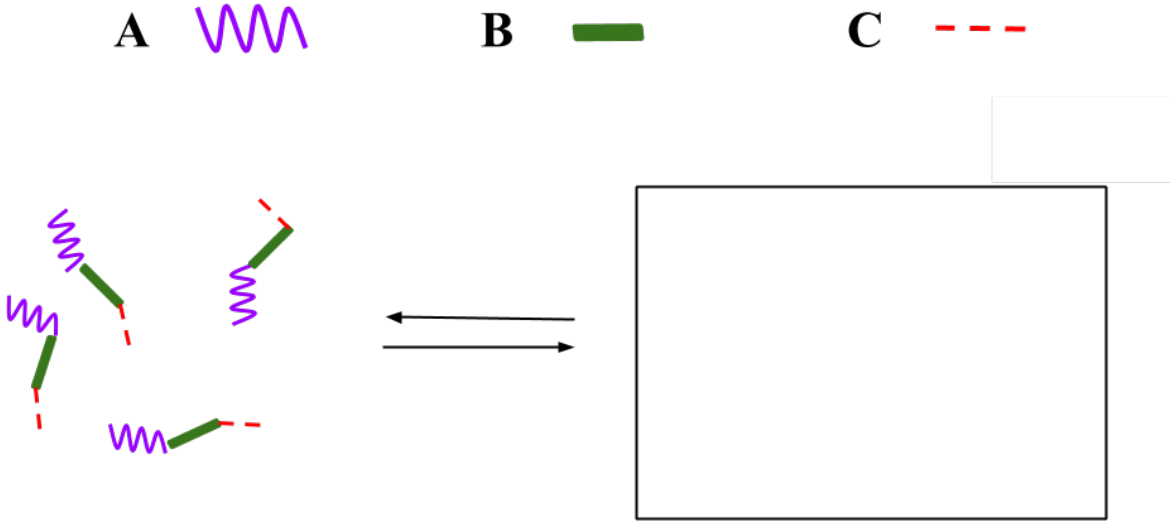
5 (Reaktiossa ei muodostu muita tuotteita kuin **6:A-B**)

7 (viimeisessä vaiheessa muodostuu kaasua)

8

9. Amfifiilisiä lohko-kopolymeerejä, kuten **9: A-B-C**, voidaan käyttää lääketieteellisisssä sovelluksissa, sillä ne itsejärjestäytyvät vedessä (pH=7) miselleiksi, joita voidaan käyttää lääkeaineiden kantajina. **Valitse** kullekin kopolymeerin lohkolle oikea ominaisuus. **Piirrä** kuva misellistä, jossa on ainoastaan 4 polymeeriketjua.

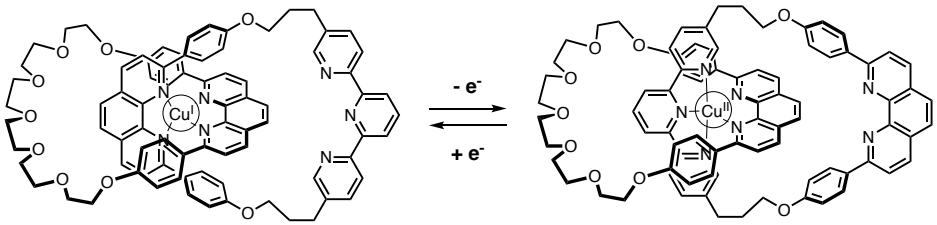
A: ☐ hydrofobinen ☐ hydrofiilinen
B: ☐ hydrofobinen ☐ hydrofiilinen
C: ☐ hydrofobinen ☐ hydrofiilinen



Tehtävä T7: Renkaan liikehdintä [2]katenaanissa

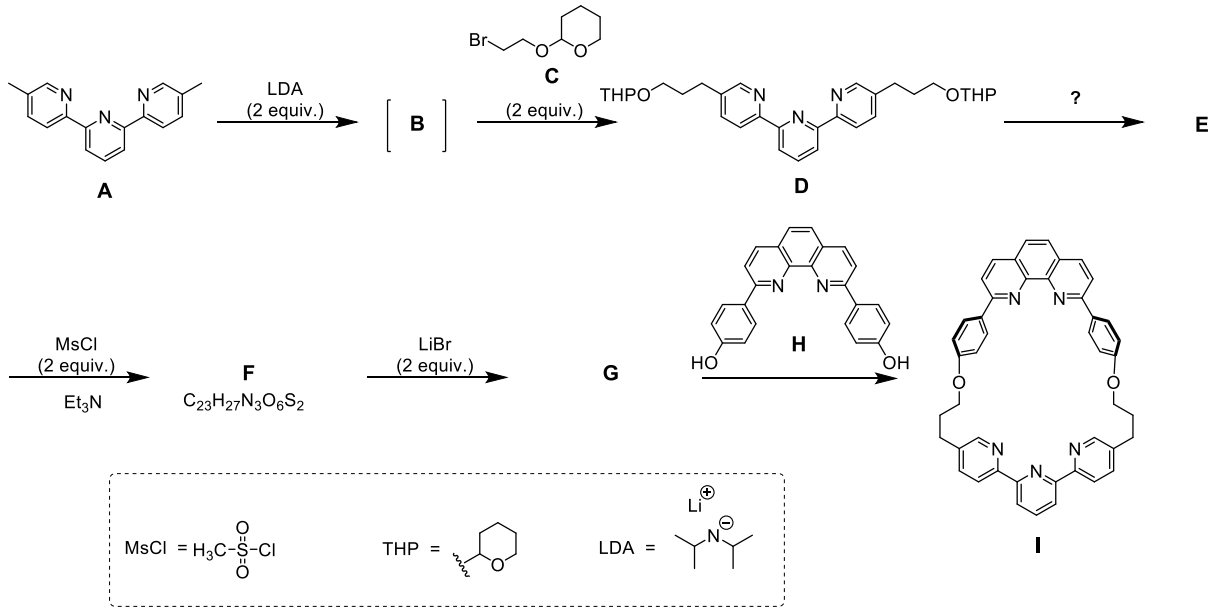
Tehtävä T7 6%	Kysymys	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Yhteensä
	Pisteitä	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Saadut pisteet												

Vuonna 2016 kemian Nobel-palkinto myönnettiin J.-P. Sauvagelle, Sir J. F. Stoddartille ja B. L. Feringalle *"molekulaaristen koneiden suunnittelusta ja synteesistä"*. Yksi esimerkki näistä on [2]katenaani, molekyyli, joka koostuu kahdesta toisiinsa linkittyneestä renkaasta. Tässä systeemissä yksi makrosykli sisältää yhden fenantroliini-ligandin (kaksihampainen) ja toinen sisältää kaksi ligandia: fenantroliini- ja terpyridiini-ligandit (jälkimmäinen on kolmihampainen). Kummastakin makrosyklistä yksi ligandi on koordinoitunut kupari-ioniin. Kuparin hapetusasteesta (+I tai +II) riippuen havaitaan kaksi konfiguraatiota (Kuva 1).



Kuva 1. Renkaan monistabiilisuus [2]katenaanissa.

Makrosyklin synteesi on seuraavanlainen:



1. **<u>Piirrä</u> B**:n rakenne.

B

2. **Piirrä** **E**:n, **F**:n ja **G**:n rakenteet.

E
F
G

3. **Valitse** seuraavista reaktio-olosuhteista se/ne, jo(i)lla voidaan tuottaa **E**:tä **D**:stä:

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

4. MsCl:a käytetään synteesireitissä, jotta saadaan:

- ☐ lähtevä ryhmä
- ☐ suojaryhmä
- ☐ deaktivoiva ryhmä
- ☐ ohjaava ryhmä

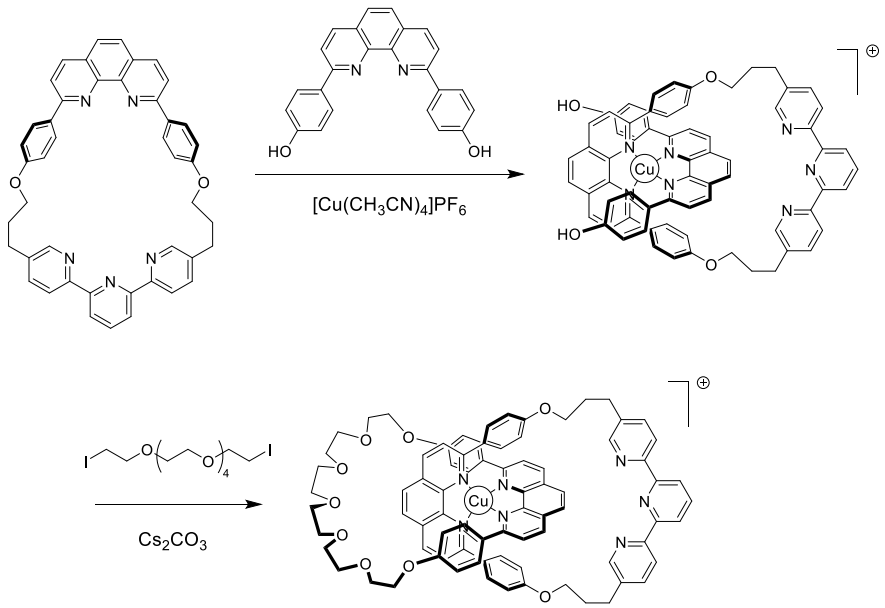
5. **G** saadaan, kun **F** ja LiBr reagoivat asetonissa. Tämä reaktio on:

- ☐ elektrofiilinen aromaattinen substituutio
- ☐ nukleofiilinen aromaattinen substituutio
- ☐ S_N1
- ☐ S_N2

6. **<u>Piirrä</u>** reaktion **F** → **G** nopeutta rajoittavan vaiheen transitiotila niin, että 3D-geometria näkyy. Esitä vain yksi reaktiokeskus. Päähiiliketju voidaan esittää R-ryhmänä.

Transitiotila:

[2]Katenaanin **L** synteesissä käytetään kuparikompleksin templaattiefektiä:



7. **<u>Kirjoita</u>** täysi elektronikonfiguraatio perustilassa olevalle Cu(0):lle. Kirjoita Cu:n hapetusaste kompleksissa **J** ja kirjoita **J**:tä vastaavan Cu:n vapaan ionin elektronikonfiguraatio.

Cu(0):n elektronikonfiguraatio:
Cu:n hapetusaste **J**:ssä:
Cu:n elektronikonfiguraatio **J**:ssä:

8. **Valitse** kupari-ionin geometria **L**:ssä. Oleta ideaali geometria kuparikeskusta ympäröiville ligandeille ja **piirrä** kidekentän vaikutuksen alaisena olevat d-orbitaalien energiatilat. **Täytä** orbitaalidiagrammi. **Kirjoita** spinin (*S*) maksimiarvo tälle kompleksille.

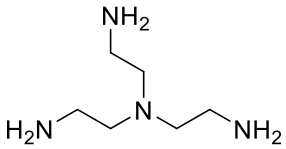
Cu:n geometria **L**:ssä on:
- ☐ Oktaedrinen
- ☐ Tetraedrinen
- ☐ Tasoneliö
- ☐ Trigonaalinen bipyramidi

d-Orbitaalien jakautuminen ja täyttyminen:

S =

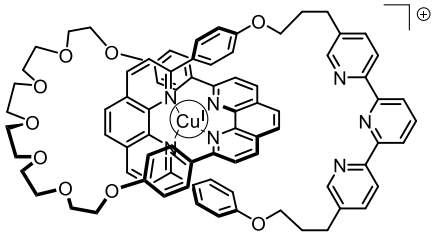
9. **Valitse** seuraavista yhdisteistä se/ne, jo(t)ka voi(vat) poistaa kupari-ionin **L**:stä, jotta saadaan vapaa [2]katenaani:

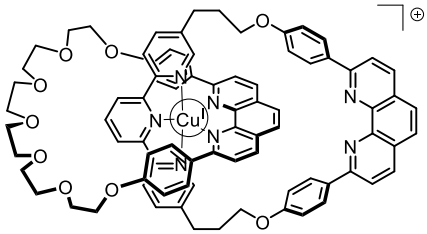
- ☐ CH_3CN
- ☐ NH_4PF_6
- ☐ KCN
- ☐ tren

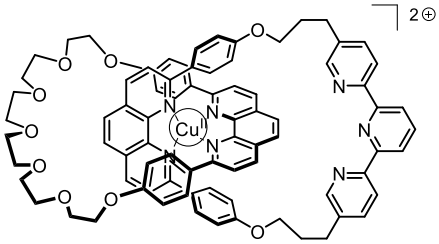


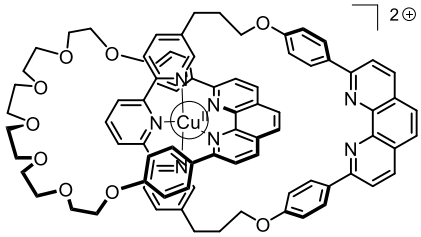
tren

Kupari-ionilla voi olla [2]katenaanissa **L** kaksi hapetusastetta, (+I) tai (+II), ja niistä kumpikin ilmentää erilaista koordinaatiokehää (tetra- tai penta-koordinoitunutta, tässä järjestyksessä).









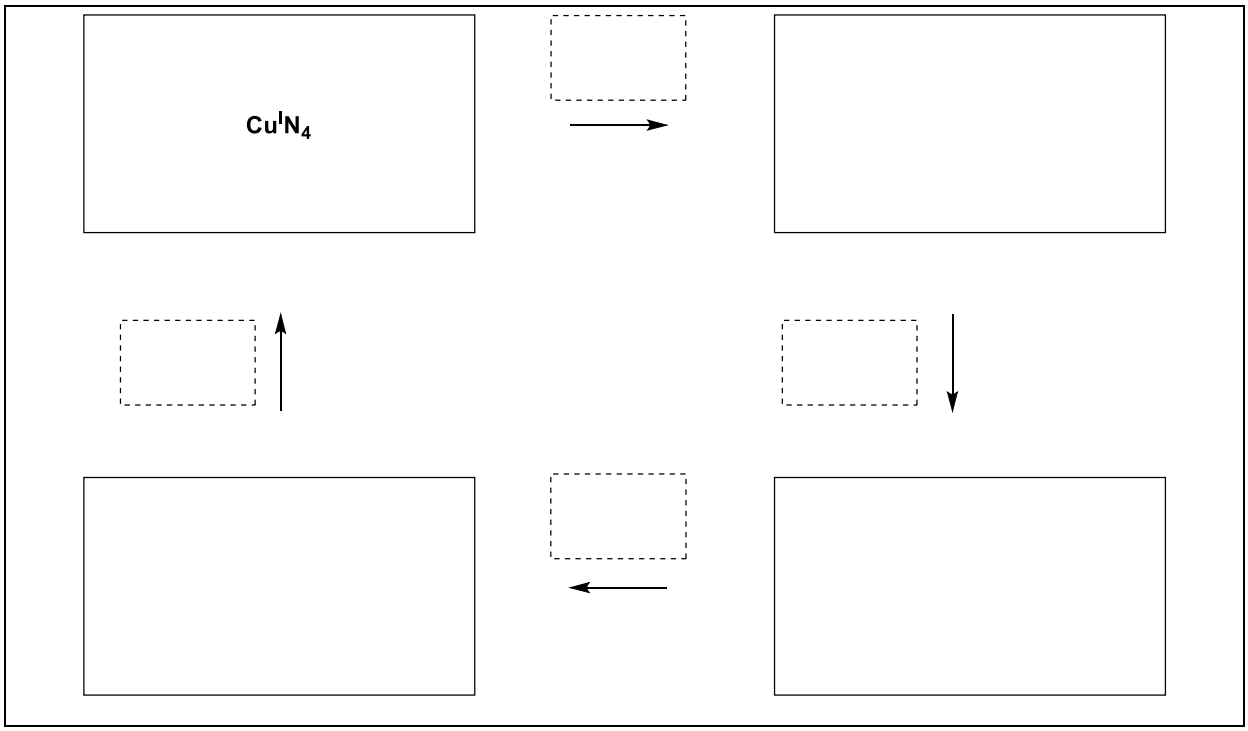
*Kuva 2. [2]katenaanin **L** tilat*

Cu(I)-kompleksien stabiilisuus voidaan päätellä vertailemalla niiden elektronirakenteita jalokaasun elektronirakenteeseen.

10. **Täytä** tyhjät kohdat numerolla tai rastilla:

$Cu^{I}N_4$-kompleksilla on … elektronia metallin koordinaatiokehässä.	
$Cu^{I}N_5$-kompleksilla on … elektronia metallin koordinaatiokehässä.	
$Cu^{I}N_4$-kompleksi on ☐ enemmän / ☐ vähemmän stabiili kuin $Cu^{I}N_5$-kompleksi.	

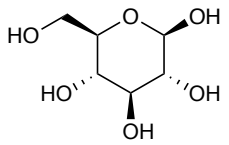
11. **Täytä** yhtenäisellä viivalla piirretyt laatikot kyseessä olevien kompleksien merkinnöillä Kuvasta 2 ja **täydennä** kierto saadaksesi systeemiin elektrokemiallisen kontrollin käyttäen seuraavia merkintöjä katkoviivoilla piirrettyihin laatikoihin: ↻ (rotaatio); + e^- ; – e^-.



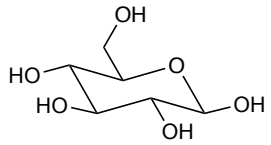
Tehtävä T8 6%	Kysymys	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Yhteensä
	Pisteet	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Saadut pisteet																

Tehtävä T8: Inositolien tunnistaminen ja synteesi

Tässä tehtävässä määrittelemme "3D-rakenteen" ja "perspektiivikaavan" alla olevan β-glukoosiesimerkin mukaisesti.



3D structure



perspective formula

Inositolit ovat sykloheksaani-1,2,3,4,5,6-heksoleja. Jotkut näistä kuuden hiilen renkaista, erityisesti *myo*-inositoli, ottavat osaa useisiin biologisiin prosesseihin.

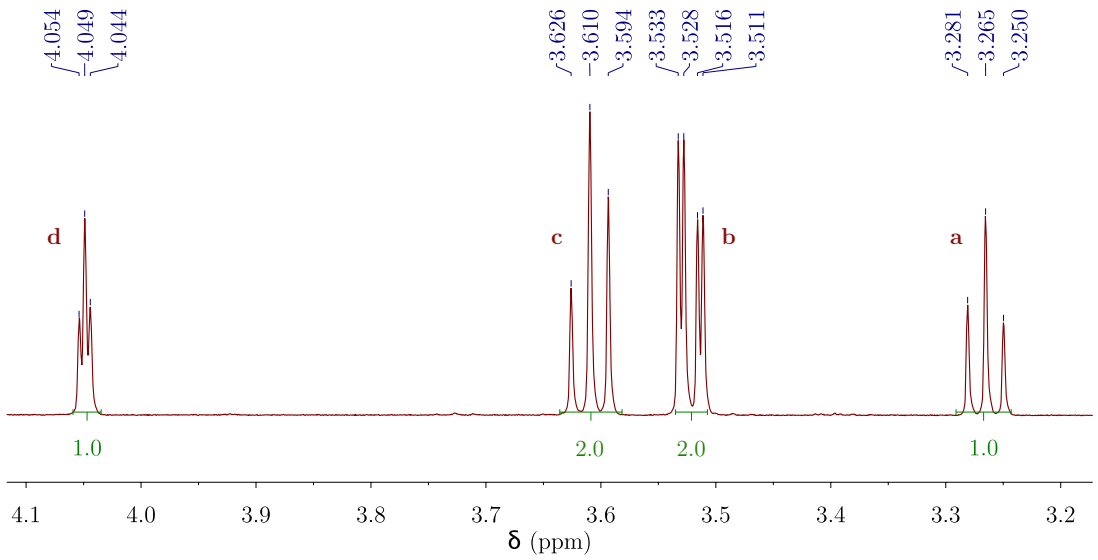
Myo-inositolin rakenne

1. **Piirrä** inositolien rakennekaava ilman stereokemiallisia tietoja.

Tämä molekyylien joukko sisältää 9 erilaista stereoisomeeriä enantiomeerit mukaan lukien.

2. **Piirrä** kaikkien optisesti aktiivisten stereoisomeerien 3D-rakenteet.

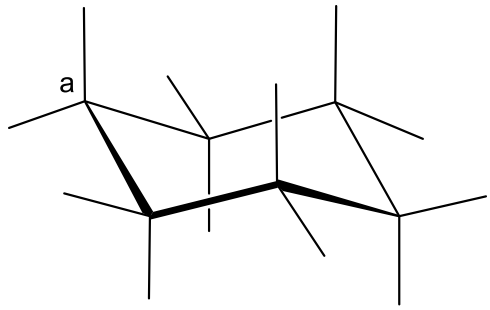
Tässä osassa tutkitaan tietyn inositolin, *myo*-inositolin, rakennetta. Vain yksi sen tuolikonformaatioista on vallitseva ja sen rakenne voidaan päätellä ^{1}H NMR-spektristä. Alla oleva spektri mitattiin 600 MHz:n magneettikentässä käyttäen liuottimena D_2O:a. Muita yhdisteestä johtuvia signaaleja ei nähty spektrissä. Integraalit on merkitty spektriin jokaisen signaalin alle.



3. **Anna** näytteessä olevan *myo*-inositolista johdettavan vallitsevan muodon molekyylikaava, joka on yhtäpitävä ^{1}H NMR-spektrissä nähtävän protonimäärän kanssa.

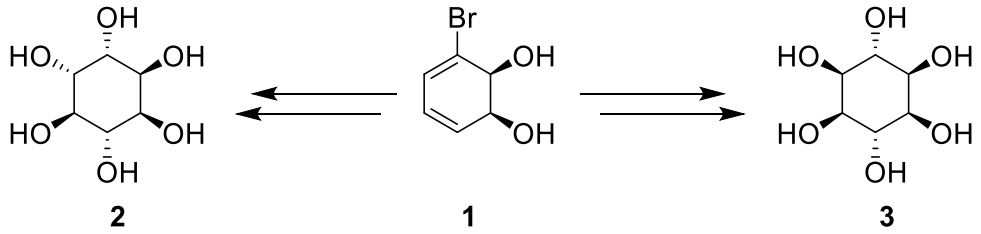
4. **Anna** molekyylissä olevien symmetriatason/-tasojen lukumäärä perustuen protonisignaalien lukumäärään ja integraaleihin.

5. **Täydennä** seuraava perspektiivipiirros *myo*-inositolin vakaimmasta konformaatiosta. Sitten **merkitse** jokainen vety sitä vastaavalla kirjaimella (**a**, **b**, **c** tai **d**) yllä olevan NMR-spektrin mukaisesti. Protoni **a** täytyy olla kiinni hiilessä **a** alla olevassa esityksessä. **Piirrä** sen 3D-rakenne.

	3D-rakenne:

Inositolien synteesi

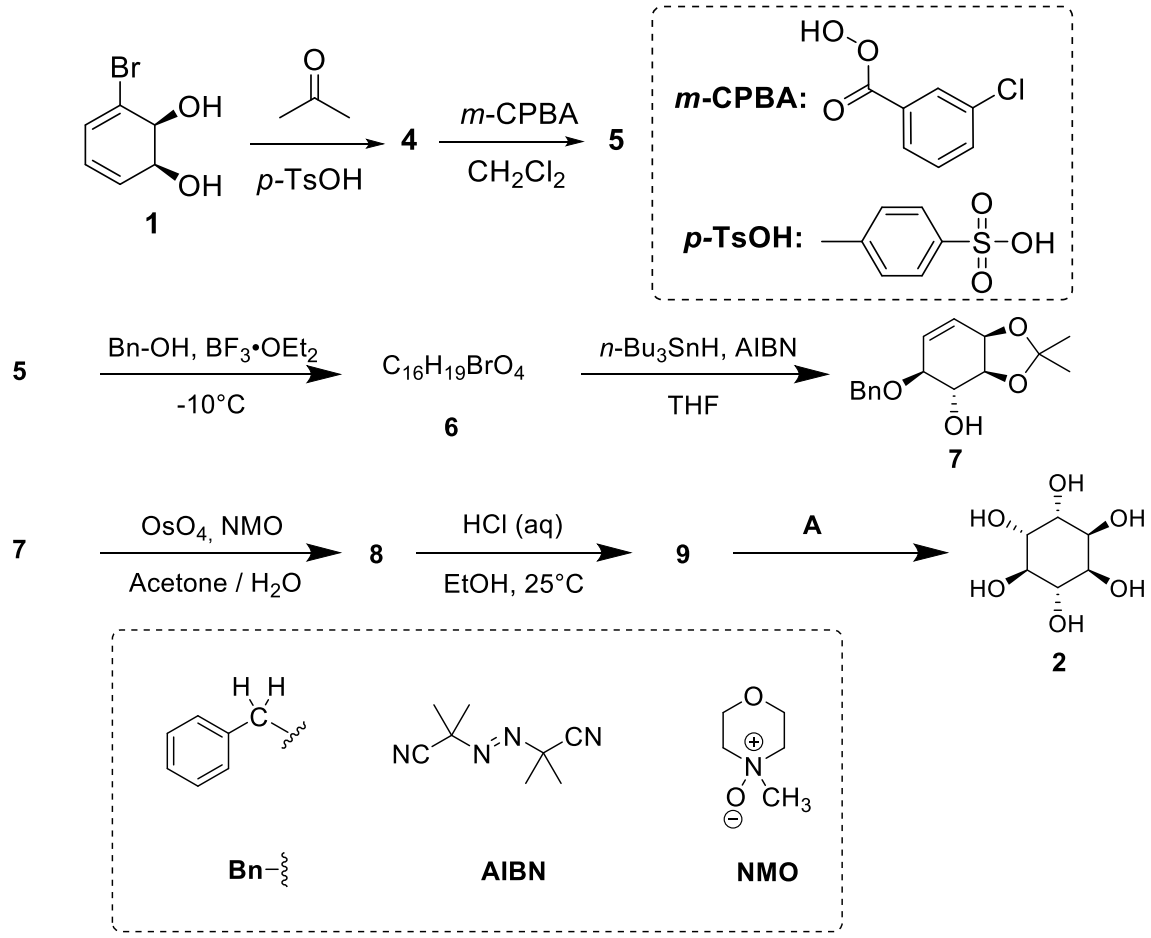
Joitakin inositolifosfaatteja on käytännöllistä valmistaa suuressa mittakaavassa lääketieteen käyttötarkoituksiin. Tutkimme inositolin **2** synteesiä lähtien bromidiolista **1**.



6. **<u>Valitse</u>** oikea(t) rakenteellinen/-set suhde/suhteet **2**:n ja **3**:n välillä.

☐ enantiomeerejä
☐ epimeerejä
☐ diastereomeerejä
☐ atropoisomeerejä

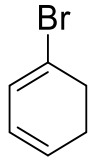
Inositoli **2** voidaan valmistaa yhdisteestä **1** seitsemässä synteesivaiheessa.



7. **Piirrä** **4**:n 3D-rakenne.

4

8. **5**:een johtava reaktio tapahtuu kaksoissidoksessa, jolla on korkeampi elektronitiheys. Tarkastele alla olevaa rakennetta 1-bromi-1,3-sykloheksadieeni, joka on **4**:n alarakenne. **Ympyröi** kaksoissidos, jolla on korkeampi elektronitiheys. **Esitä** erillisillä rakennepiirroksilla kaikki elektroniset efektit, jotka aiheutuvat bromista.



9. **Piirrä** 3D-rakenne **5**:n diastereomeerille, joka on reaktion päätuote.

5

10. **Anna** tästä synteesistä saatavien yhdisteen **5** mahdollisten stereoisomeerien lukumäärä, kun lähtöaineena käytetään enantiopuhdasta yhdistettä **1**.

11. Synteesivaiheessa **5** → **6** voidaan saada toinen tuote **6'**, jolla on sama molekyylikaava kuin **6**:lla. **Piirrä** 3D-rakenteet **6**:lle ja **6'**:lle.

6	**6'**

12. **Piirrä** 3D-rakenteet päätuote diastereomeereille **8** ja **9**.

8	**9**

13. **Valitse** oikeat olosuhteet **A** tuottaaksesi **2**:n.

- ☐ H_2, Pd/C
- ☐ K_2CO_3, HF
- ☐ HCOOH, H_2O
- ☐ $BF_3 \cdot OEt_2$

14. Jos yhdisteessä **1** ei olisi bromia, saataisiin toinen stereoisomeeri **2**:n lisäksi. Oletetaan, että synteesireitin reaktioiden stereoselektiivisyys ja ainemäärät ovat samat kuin **2**:n synteesissä. **Piirrä** 3D-rakenne tälle stereoisomeerille ja **anna** sen suhde **2**:een.

- ☐ enantiomeerejä
- ☐ epimeerejä
- ☐ diastereoisomeerejä
- ☐ atropoisomeerejä

15. **Valitse** synteesivaiheet, joissa poistetaan suojaryhmä tai ohjaava ryhmä **2**:n synteesireitissä lähtien yhdisteestä **1**.

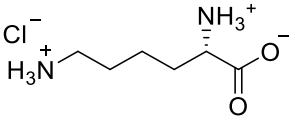
- ☐ **1 → 4**
- ☐ **4 → 5**
- ☐ **5 → 6**
- ☐ **6 → 7**
- ☐ **7 → 8**
- ☐ **8 → 9**
- ☐ **9 → 2**

Tehtävä T9 7%	Kysymys	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Yhteensä
	Pisteet	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Saadut pisteet														

Tehtävä T9: Levobupivakaiinin synteesi

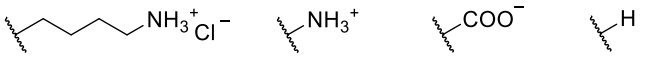
Osa I.

Paikallispuudutusaine bupivakaiini (kauppanimeltään Marcaine) on Maailman Terveysjärjestön välttämättömien lääkkeiden listalla. Vaikka lääkettä käytetään nykyään raseemisena seoksena, on näytetty että yksi bupivakaiinin enantiomeereistä, levobupivakaiini, aiheuttaa vähemmän sydänsairauksia ja on siten turvallisempi kuin rasemaatti. Levobupivakaiini voidaan syntetisoida luonnollisesta aminohaposta L-lysiinistä.



L-Lysine hydrochloride

1. **Merkitse** L-lysiinin hydrokloridin stereokeskuksen absoluuttinen konfiguraatio ja **perustele** vastauksesi laittamalla substituentit prioriteettijärjestykseen.

Konfiguraatio:	Prioriteetti 1 > 2 > 3 > 4:
☐ *R* ☐ *S*	

2. Etuliite L L-lysiinissä viittaa suhteelliseen konfiguraatioon. **Valitse** kaikki oikeat väittämät:

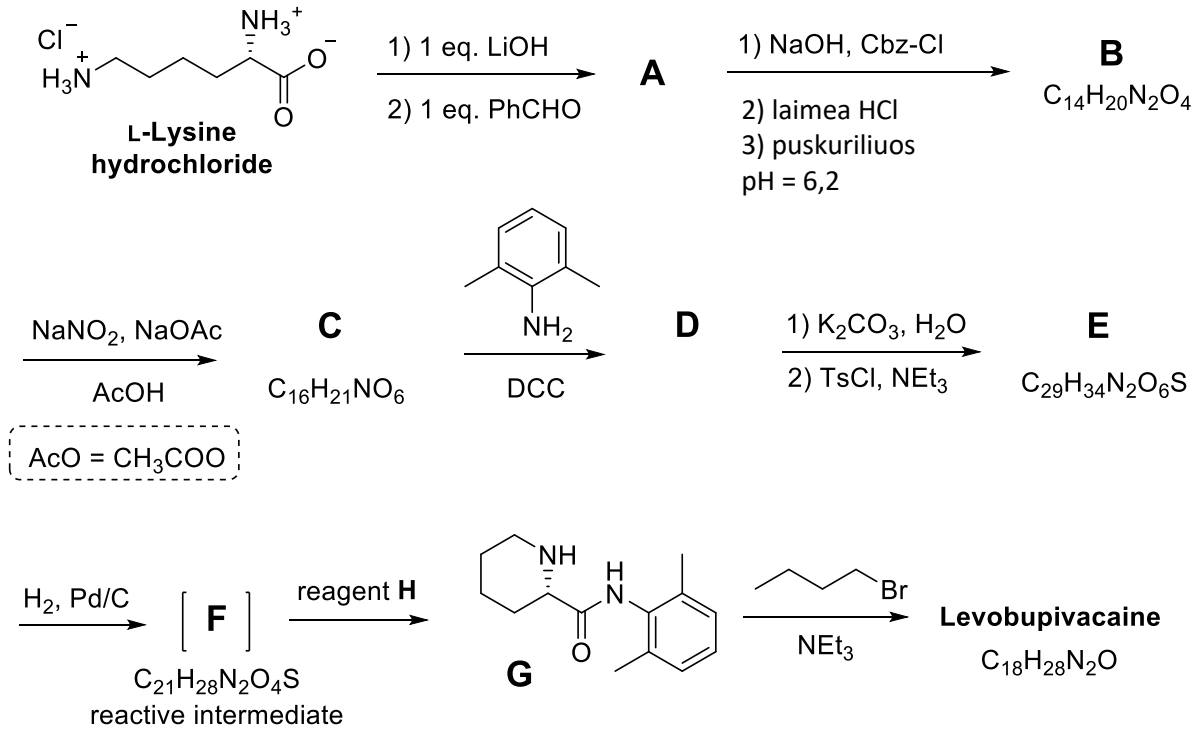
- ☐ Kaikki luonnolliset L-aminohapot ovat levorotatorisia.
- ☐ Luonnolliset L-aminohapot voivat olla levorotatorisia tai dekstrorotatorisia.
- ☐ Kaikki luonnolliset L-aminohapot ovat (*S*).
- ☐ Kaikki luonnolliset L-aminohapot ovat (*R*).

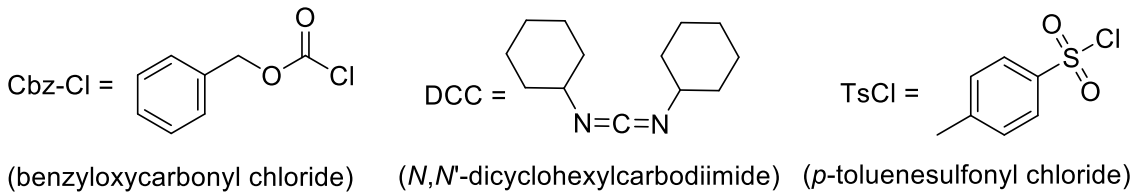
Usein haluamme, että vain yksi aminoryhmä L-lysiinissä reagoi. Cu^{2+}-suola ylimäärällä hydroksidivesiliuosta voi peittää selektiivisesti toisen aminoryhmän reaktiivisuuden. Kun kompleksi on muodostunut, vain ei-kompleksoitunut NH_2-ryhmä voi reagoida.

3. Ajattele, että L-lysiini toimii kaksihampaisena ligandina ja kaksi L-lysiinimolekyyliä koordinoituu yhteen Cu^{2+}-ioniin hydroksidivesiliuoksen läsnäollessa. **Piirrä** intermediaattikompleksin rakenne.

Kompleksi

Onneksi alla esitetyssä levobupivakaiinin synteesissä sama aminoryhmä reagoi jopa ilman Cu^{2+}-suolaa.





Tästä eteenpäin voit käyttää yllä olevassa kuvassa käytettyjä lyhenteitä vastauksissasi.

4. **Piirrä** yhdisteen **A** rakenne sisältäen oikean stereokemian.

A

5. Muutos L-lysiinistä **A**:ksi on (**valitse** oikea(t) vastaus/-kset):

☐ enantioselektiivinen reaktio.
☐ enantiospesifinen reaktio.
☐ regioselektiivinen reaktio.

6. **Piirrä** rakenteet yhdisteille **B**–**F** sisältäen oikean stereokemian.

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. Mikä on DCC:n rooli muutoksessa **C** → **D**?

- ☐ Suojaryhmä aminoryhmälle.
- ☐ Suojaryhmä hydroksiryhmälle.
- ☐ Aktivoiva aine amidisidoksen muodostamisessa.

8. TsCl:a käytetään synteesissä mahdollistamaan:

- ☐ Aminoryhmän nukleofiilinen substituutio.
- ☐ Aminoryhmän elektrofiilinen substituutio.
- ☐ Hydroksiryhmän nukleofiilinen substituutio.
- ☐ Hydroksiryhmän elektrofiilinen substituutio.

9. **Merkitse** kaikki mahdolliset reagenssit, joita voidaan käyttää reagenssina **H**:

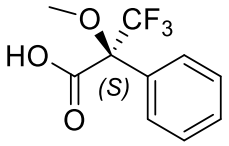
☐ laimea HCl	☐ Zn/HCl
☐ K_2CO_3	☐ H_2SO_4
☐ laimea $KMnO_4$	☐ laimea NaOH
☐ $SOCl_2$	☐ PCl_5

10. **Piirrä** levobupivakaiinin rakenne sisältäen oikean stereokemian.

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

Osa II.

Levobupivakaiinin synteesi vaatii enantiopuhtaan L-lysiinin käyttöä. Yleinen tapa varmistaa aminohappojen enantiomeerinen puhtaus on niiden muutos amideiksi käyttäen Mosherin happoa (alla rakenne (*S*)-isomeerille).



(*S*)-Mosher's acid

11. **Piirrä** rakenne amidille, joka muodostuu kun L-lysiinin α-aminoryhmä reagoi (*S*)-Mosherin hapon kanssa. Esitä selkeästi kaikkien kiraliakeskusten stereokemia.

12. **Kuinka monta tuotetta** muodostuu lysiinin raseemisesta seoksesta ja (*S*)-Mosherin haposta (vain lysiinin α-aminoryhmä reagoi)?

- ☐ Kaksi diastereoisomeeriä.
- ☐ Neljä diastereoisomeeriä.
- ☐ Kahden enantiomeerin raseeminen seos.
- ☐ Neljä yhdistettä: kaksi enantiomeeriä ja kaksi diastereoisomeeriä.

13. **Valitse** menetelmä(t) lysiinin enantiomeerisen puhtauden kvantitatiiviseen määrittämiseen, kun se on reagoinut (*S*)-Mosherin hapon kanssa:

- ☐ NMR-spektroskopia.
- ☐ Nestekromatografia.
- ☐ Massaspektrometria.
- ☐ UV-vis-spektroskopia.