

19th – 29th July 2018
Bratislava, SLOVAKIA
Prague, CZECH REPUBLIC

www.50icho.eu

TEOORIAVOOR

Riik:	ESTONIA
Nimi passis:	
Õpilase kood:	EST-3
Keel:	Estonian



50th IChO 2018

International Chemistry Olympiad
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



Sisukord

Juhised	2
Konstandid ja valemid	3
Ülesanne 1. DNA	5
Ülesanne 2. Säilmete repatriatsioon keskajal	10
Ülesanne 3. Edasipürgiv elektromobiilsus	16
Ülesanne 4. Radioaktiivse vase kolonnkromatograafia	22
Ülesanne 5. Böömimaa granaat	26
Ülesanne 6. Lähme seenele	32
Ülesanne 7. Tsidofoviir	37
Ülesanne 8. Karüofülleen	44



Juhised

- Teooriavooru vihikus on 52 lehekülge.
- Alusta alles siis, kui **START** märguanne on antud.
- Sul on ülesannete lahendamiseks **5 tundi**.
- Kõik vastused pead kirjutama **pastakaga selleks ettenähtud kastidesse**. Mujale kirjutatud teksti ei hinnata.
- Sulle on mustandi jaoks antud 3 paberit. Vajadusel võid mustandi jaoks kasutada ka ülesannete tagakülgi, kuid jäta meelde, et **väljapoole kaste kirjutatut ei hinnata**.
- Lisaks sellele vihikule on sulle antud perioodilisustabel ja nähtava valguse spekter.
- Kasuta ainult korraldajate poolt antud pastakat ja kalkulaatorit.
- **Ametlik ingliskeelne versioon** on saadaval vaid küsimuste tekkimisel.
- Kui sul on vaja välja minna (nt tualetis käimiseks, söögi- või joogipausiks), anna sellest märku, tõstes üles sinise IChO kaardi, et valvaja saaks sind välja saata.
- Valvaja annab teada, kui lõpuni on jäänud 30 minutit.
- Lõpeta töö koheselt pärast **STOP** märguannet. Viivitamine ½ minutit või kauem viib teooriavooru tulemuse tühistamiseni.
- Pärast **STOP** märguannet pane oma ülesannete vihik tagasi ümbrikusse ja oota oma kohal, kuni valvaja tuleb ja võtab su ümbriku.



Konstandid ja valemid

Avogadro arv (<i>Avogadro's constant</i>):	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Gaasi konstant (<i>universal gas constant</i>):	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Valguse kiirus (<i>speed of light</i>):	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Plancki konstant (<i>Planck's constant</i>):	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faraday konstant (<i>Faraday constant</i>):	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Standardrõhk (<i>standard pressure</i>):	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosfäärirõhk (<i>normal (atmospheric) pressure</i>):	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Celsiuse skaala nullpunkt (<i>zero of the Celsius scale</i>):	273,15 K
Elektroni mass (<i>mass of electron</i>):	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Aatommassiühik (<i>unified atomic mass unit</i>):	$u = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ongström (<i>ångström</i>):	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Elektronvolt (<i>electronvolt</i>):	$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Vatt (<i>watt</i>):	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Ideaalgaasi võrrand (<i>ideal gas equation</i>):	$pV = nRT$
Termodünaamika esimene seadus (<i>the first law of thermodynamics</i>):	$\Delta U = q + W$
Elektriseadme võimsus (<i>power input for electrical device</i>):	$P = UI$ kus U on pingeline ja I on voolutugevus
Entalpia (<i>enthalpy</i>):	$H = U + pV$
Gibbsi vabaenergia (<i>Gibbs free energy</i>):	$G = H - TS$ $\Delta G^0 = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^0$ $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
Reaktsiooni jagatis Q reaktsiooni $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ kohta (<i>reaction quotient</i> Q for a reaction $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$):	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Entroopiamuut (<i>entropy change</i>):	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ kus q_{rev} on pöörduva protsessi soojusefekt



Soojushulga muut temperatuurist sõltumatu c_m korral (*heat change for temperature-independent c_m*):

$$\Delta q = n c_m \Delta T$$

kus c_m on molaarne soojusmahtuvus

Van't Hoffi võrrand (*van't Hoff equation*):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Henderson–Hasselbalchi võrrand (*Henderson–Hasselbalch equation*):

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

Nernst–Petersoni võrrand (*Nernst–Peterson equation*):

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

Footoni energia (*energy of a photon*):

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

relation between E in eV and in J:

$$E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/C}$$

Lambert–Beeri seadus (*Lambert–Beer law*):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

Lainearv (*wavenumber*):

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Taandatud mass (μ) molekuli AX näitel (*reduced mass μ for a molecule AX*):

$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$$

Harmonilise ostsillaatori energia (*energy of harmonic oscillator*):

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Arrheniuse võrrand (*Arrhenius equation*):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Integreeritud kiiruse võrrandid (*rate laws in integrated form*):

nullindat järku (*zero order*):

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

esimest järku (*first order*):

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

teist järku (*second order*):

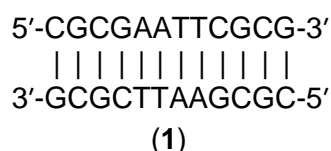
$$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$$



Theoretical Problem 1 7% of the total	Question	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Total
	Points	5	5	4	12	12	24	62
	Score							

Ülesanne 1. DNA

Palindroomsed järjestused on huvitavad regioonid DNA ahelas. Palindroomse kaksikahelalise DNA (dsDNA) ühe ahela järjestus suunal 5'→3' kattub selle ahelaga komplementaarse ahela järjestusega suunal 5'→3'. See tähendab, et palindroomne dsDNA koosneb kahest identsest ahelast, mis on teineteise suhtes komplementaarsed. Üks näide on nn Drew–Dickersoni dodekanukleotiid (1):



- 1.1 Kui palju erinevaid palindroomseid kaksikahelalisi DNA dodekanukleotiide (ehk dsDNA lõike, mis koosnevad kaheteistkümnest aluspaarist) on olemas?

- 1.2 Kui palju erinevaid palindroomseid kaksikahelalisi DNA undekanukleotiide (ehk dsDNA lõike, mis koosnevad üheteistkümnest aluspaarist) on olemas?

dsDNA sulamistemperatuur T_m on defineeritud kui temperatuur, mille juures 50% esialgsest kaksikahelalisest DNAST on dissotsieerunud eraldi ahelateks.

- 1.3 Vaatleme Drew–Dickersoni dodekanukleotiidi (1). Eelda, et G–C aluspaar suurendab kaksikahelalise DNA stabiilsust rohkem kui A–T aluspaar. Leia, milline on tõenäosus, et vaadeldava nukleotiidi T_m tõuseb, kui üks juhuslikult valitud aluspaar asendatakse G–C aluspaariga?



Töenäosus

Vaatleme üksikahelatest kaksikahelalise DNA moodustumise termodünaamikat ja analüüsime, kuidas mõjutavad seda DNA pikkus ja temperatuur. Palindroomse ja mitte-palindroomse dsDNA üksikahelatest moodustumist kirjeldavad tasakaalukonstandid on erinevad. dsDNA lahust, mille algne kontsentratsioon oli $c_{\text{nit}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, kuumutati temperatuurini T_m ning seejärel lasti püstituda tasakaalul.

- 1.4 Arvuta nii mitte-palindroomse kui ka palindroomse DNA üksikahelatest **moodustumise** tasakaalukonstant temperatuuril T_m .

Mitte-palindroomne dsDNA

Arvutuskäik:

$K =$

Palindroomne dsDNA

Arvutuskäik:



$K =$

Kahest üksikahelast dsDNA moodustumise Gibbsi energiat uuriti kindlas temperatuurivahemikus. Selle tulemusena leiti, et ühe dsDNAs oleva G–C aluspaari panus summaarsesse Gibbsi energiasse on keskmiselt $-6,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ ja ühe A–T aluspaari panus on keskmiselt $-1,30 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 1.5 Mitu aluspaari on **kõige lühemas** dsDNA oligonukleotiidis, mille T_m on kõrgem kui 330 K ? Eelda, et üksikahelatest dsDNA moodustumise tasakaalukonstandid temperatuuril T_m on vastavalt: $K_{np} = 1,00 \times 10^6$ mitte-palindroomse dsDNA korral ja $K_p = 1,00 \times 10^5$ palindroomse dsDNA korral. Kas see lühim oligonukleotiid on palindroomne või mitte-palindroomne?

Arvutuskäik aluspaaride arvu leidmiseks:

Vajalik pikkus mitte-palindroomse dsDNA korral:

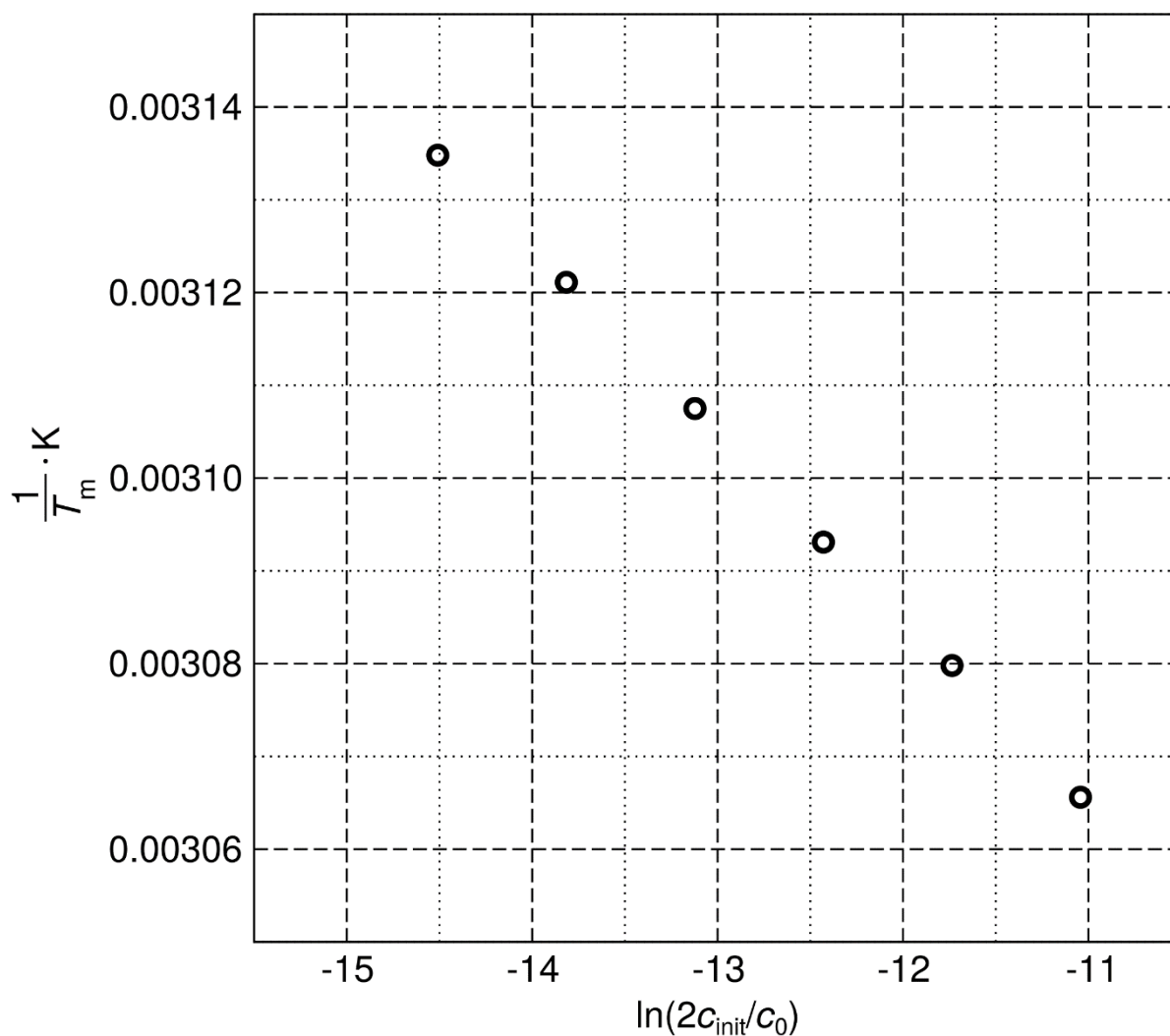
Vajalik pikkus palindroomse dsDNA korral:

Lühim oligonukleotiid on:

- palindroomne (P)
 mitte-palindroomne (NP)



Unustame lihtsustatud käsitluse, kus iga aluspaar panustab üksikult DNA ahelate **moodustumisesse**. Kaksikahelalise DNA moodustumise Gibbsi energiat võib lugeda otseselt temperatuurist sõltuvaks. Alloleval joonisel on Drew–Dickersoni dodekanukleotiidi (1) kaksikahela algkontsentratsiooni c_{init} logaritmilise väärtuse sõltuvus T_m pöördväärtusest. (Märkus: Standardkontsentratsioon on $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.)



$c_{\text{init}} / 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	0,25	0,50	1,00	2,0	4,0	8,0
T_m / K	319,0	320,4	321,8	323,3	324,7	326,2



- 1.6 Arvuta DNA üksikahelatest kaksikahelalise palindroomse Drew–Dickersoni dodekanukleotiidi (1) moodustumise standardne entalpia ΔH° ja standardne entroopia ΔS° . Eelda, et ΔH° ja ΔS° on antud temperatuurivahemikus konstantsed.

Arvutuskäik:



Theoretical Problem 2 8% of the total	Question	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Total
	Points	1	4	4	2	6	10	17	14	58
	Score									

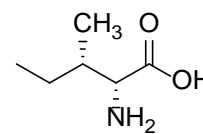
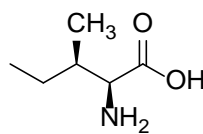
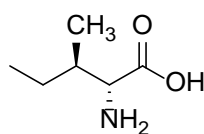
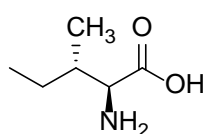
Ülesanne 2. Säilmete repatriatsioon keskajal

Toatemperatuuril toimub ratsemisatsioon aeglaselt. Seepärast saab seda kasutada bioloogiliste objektide vanuse määramiseks ja nendega toimunud soojuslike protsesside uurimiseks. Võtame näiteks L-isoletsüiini (L-Ile) ((2*S*,3*S*)-2-amino-3-metüül-pentaanhape). L-Ile isomeriseerub α -süsiniku juures (2*R*,3*S*)-2-amino-3-metüül-pentaanhapeks, mida kutsutakse ka D-*allo*-isoletsüiiniks. Kuna konfiguratsioon muutub vaid ühe stereogeense tsentri juures kahest, nimetatakse seda reaktsiooni ratsemisatsiooni asemel epimerisatsiooniks.

2.1 Märki õiged väited ristikesega.

- D-*allo*-isoletsüiinil ja L-isoletsüiinil on sama optiline aktiivsus (ehk eripöörang) aga erinev sulamistemperatuur.
- D-*allo*-isoletsüiini optiline aktiivsus on absoluutväärtuselt sama mis L-isoletsüiinil, kuid vastupidise märgiga. Mõlemal isomeeril on sama sulamistemperatuur.
- D-*allo*-isoletsüiinil ja L-isoletsüiinil on erinev optiline aktiivsus aga sama sulamistemperatuur.
- D-*allo*-isoletsüiinil ja L-isoletsüiinil on erinev optiline aktiivsus ja erinev sulamistemperatuur.
- D-*allo*-isoletsüiin ei ole optiliselt aktiivne.

2.2 Määra iga isoletsüiini stereoisomeeri absoluutne konfiguratsioon.



- 2*S*,3*R* (L-*allo*-isoletsüiin)
- 2*R*,3*S* (D-*allo*-isoletsüiin)
- 2*S*,3*S* (L-isoletsüiin)
- 2*R*,3*R* (D-isoletsüiin)

2.3 L-isoletsüiini epimerisatsiooni tasakaalukonstant K_{ep} on 1,38 (temperatuuril 374 K). Määra punkti 2.2 struktuuride **A–D** Gibbsi vabaenergiad temperatuuril 374 K, kui L-isoletsüiini Gibbsi vabaenergia on defineeritud järgmiselt: $G_m^{\circ}(\text{L-isoletsüiin}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$.



b) Pärast keetmist

Arvutuskäik:

$d_e =$ %

(kolme tüvenumbri täpsusega)

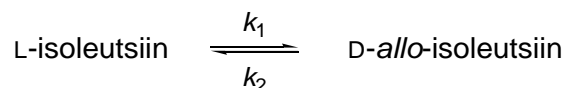
2.6 Kui kaua aega kulub, et temperatuuril 298 K muunduks 10% L-isoletsüüinist D-*allo*-isoletsüüiniks?

Arvutuskäik:



$t =$ aastat

Tegelikult tuleb arvestada ka pöördreaktsiooni toimumisega. Reaalset olukorda kirjeldab korrektselt järgmine skeem:



Kontsentratsiooni erinevus tasakaalulisest kontsentratsioonist $[L]_{eq}$ on defineeritud kui:

$$x = [L] - [L]_{eq}$$

Saame tuletada valemi, mis kirjeldab x muutust ajas:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t},$$

kus $x(0)$ on erinevus tasakaalust ajahetkel $t = 0$ h.

2.7 1,00 mol dm⁻³ L-isoletsitiini lahust keedetakse 1943 tundi temperatuuril 374 K. Pärisuunalise reaktsiooni kiiruskonstant on $k_1(374 \text{ K}) = 9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ja L-isoletsitiini epimerisatsiooni tasakaalukonstant temperatuuril 374 K on $K_{ep} = 1,38$. Kasuta järgmises arvutuses L-isoletsitiini ja D-*allo*-isoletsitiini kontsentratsioonide jaoks vastavalt tähiseid [L] ja [D].

Leia a) $[L]_{eq}$ ja b) diastereomeerne liig (*de*) pärast keetmist.

a) Arvutuskäik:



lahuses mõõdetud optiliste isomeeride suhe oli $\frac{[D]}{[L]} = 0,090$. Lothari abikaasa Richenza, keda ei keedetud kohe pärast surma, luid hüdrolüüsi sama eeskirja järgi. Naise luudest saadud lahuses oli mõõdetud optiliste isomeeride suhe $\frac{[D]}{[L]} = 0,059$. (Pane tähele, et ratsemisatsioon toimub ka hüdrolüüsi ajal ja selle protsessi kiiruskonstant on k_1 , mis on erinev k_1 -st.)

2.8 Kui kaua keedeti Püha Rooma keisri Lothar III surnukeha aastal 1137?

Märkus: Maapõues valitsevatel temperatuuridel kulgeb arginiini ratsemisatsioon äärmiselt aeglaselt. Kuna praeguseks on mõlemad surnukehad alles u 880-aastased, ei pea me arvestama looduslikult toimunud ratsemisatsiooniga.

Arvutuskäik:

Ükeetmine =

tundi



Theoretical Problem 3 8% of the total	Question	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	Points	2	6	7	3	7	8
	Score						
	Question	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	Total
	Points	6	10	5	2	6	62
	Score						

Ülesanne 3. Edasipürgiv elektromobiilsus

Kaasaegsed transpordivahendid töötavad fossiilsete kütuste põletamisel, hoolimata sellest, et päriselus on sise põlemismootorite kasutegur piiratud ja jääb tavaliselt vahemikku 20–40%.

- 3.1 Märki ristikesega tegurid, mis suurendavad sise põlemismootori efektiivsust.
- sise põlemismootori mehhaaniliste osade vahelise hõõrdumise suurendamine
 - sise põlemismootoris kütuse põlemistemperatuuri tõstmine
 - sise põlemismootori töötemperatuuride vahemiku vähendamine
 - sise põlemismootori töötamise ajal gaasi rõhu tõstmine

Tulevikus nähakse ühe võimalusena transpordivahendite mootorite efektiivsuse tõstmiseks kütuseelementide kasutuselevõttu. Nimelt on vesinikupõhistel kütuseelementidel põhineva mootori efektiivsus suurem kui sise põlemismootoril.

- 3.2 323,15 K juures on vedela vee standardne tekkeentalpia $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ja isooktaani standardne põlemisentalpia $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5065,08 \text{ kJ mol}^{-1}$. Arvuta puhta vedela isooktaani ja puhta gaasilise vesiniku eripõlemissoojused (põlemisentalpiad massiühiku kohta) temperatuuril 323,15 K.

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) =$$

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{H}_2) =$$



- 3.3 Arvuta vedelat vett tootva kütuseelemendi, mis kasutab kütusena gaasilist hapnikku ja vesinikku (mõlemad on ideaalsed gaasid rõhul 100 kPa ja temperatuuril 323,15 K), standardne elektromotoorjõud (EMF). Temperatuuril 323,15 K on entroopiate väärtused järgmised: $S^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Arvutuskäik:

EMF = V

- 3.4 Määra temperatuuril 353,15 K vedelat vett tootva kütuseelemendi ideaalne termodünaamiline efektiivsus (η). Sel temperatuuril on vee tekkeentalpia $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -281,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ ja toimuva reaktsiooni Gibbsi vabaenergia muut $\Delta_r G^\circ = -225,85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$\eta =$ %

- 3.5 Polümeermembraanil põhinev elektrolüüser töötab pingel 2,00 V. Antud seade sai tööks vajaliku energia 10,0 MW võimsusega tuulepargilt, mis töötas täisvõimsusel öhtul 22-st hommikul 6-ni. Elektrolüüsil toodeti 1090 kg puhast vesinikku. Arvuta elektrolüüsi saagis, mis on väljendatud reaalselt toodetud vesiniku massi ja teoreetiliselt toodetud vesiniku massi jagatisena.

Arvutuskäik:



$\eta_{\text{elektrolüüs}} =$ %

- 3.6 Autoga sõidetakse Prahast Bratislavasse (330 km) keskmise kiirusega 100 km h^{-1} . Autol on 310 kW võimsusega elektrimootor, mis töötab keskmiselt 15% võimsusel. Eelda, et elektrienergiat tootva vesiniku kasutava elemendi efektiivsus on 75%, elektrimootori efektiivsus on 95% ja vesiniku põlemise Gibbsi vabaenergia muut on $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$. Arvuta selleks sõiduks kuluva vesiniku mass.

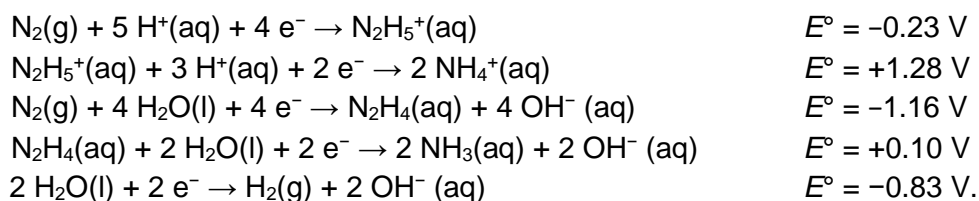
Arvutuskäik:

$m =$ kg

Vesinikul põhinevate transporditehnoloogiate levikut takistavad vesiniku tootmise madal efektiivsus ning selle säilitamisega seotud ohud. Hüdrasiinil (N_2H_4) põhinevad kütuseelemendid võivad olla seetõttu sobilikud alternatiivid.

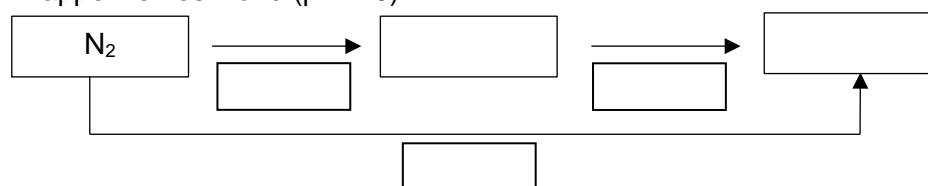


Sulle on teada järgmised standardised redutseerumispotentsiaalid:

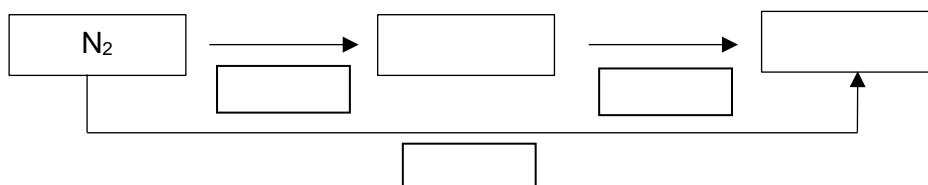


3.7 Täida Latimeri diagrammid kirjeldatud tingimustel lahuses ülekaalus olevate hüdrasiini ja ammoniaagi vormidega ning kirjuta iga elektrokeemilist poolreaktsiooni tähistava noole juurde vastav redokspotentsiaali väärtus. Too ära kõik vajalikud arvutuskäigud.

a) Happeline keskkond (pH = 0)



b) Aluseline keskkond (pH = 14)



Arvutuskäik:

Ammoniaaki tootvate kütuseelementide probleemideks on ammoniaagi toksilisus, lõhn ja kahjulik mõju keskkonnale.



- 3.8 Kirjuta aluselises keskkonnas toimuva hüdrasiini lagunemisreaktsiooni üldvõrrandid, kui tekivad (i) ammoniaak ja lämmastik ning (ii) lämmastik ja vesinik. Arvuta vastavate reaktsioonide tasakaalukonstandid temperatuuril $T = 298,15 \text{ K}$.

Hüdrasiini lagunemisreaktsiooni üldvõrrandid:

Arvutuskäigud:

(i) Hüdrasiini lagunemine aluselises keskkonnas NH_3 -ks ja N_2 -ks:

$K =$

(ii) Hüdrasiini lagunemine aluselises keskkonnas H_2 -ks ja N_2 -ks:

$K =$

Laetavad liitiumil põhinevad akud on võimalik alternatiiv kütuseelementidele. Liitiumioonakudes kasutatakse enamasti ühe elektroodina grafiiti, mille lehtede vahele paigutuvad liitiumklastrid. Teine elektrood on tehtud liitiumkoobaltoksiidist, mis võib aku laadimise ja tühjenemise ajal ühelt elektroodilt teisele liikuvaid liitiumioone pöörduvalt absorbeerida. Süsteemis toimuvad poolreaktsioonid võib kirja panna järgnevalt:



- 3.9 Kasutades ülaltoodud võrrandeid, kirjuta aku **tühjenemise** ajal toimuva keemilise reaktsiooni üldvõrrand. Märgi koobalti aatomi oksüdatsiooniastmed.



3.10 Märki kastidesse linnukesed nii, et moodustuksid punktis 3.9 kirjeldatud liitiumil põhineva aku **tühjenemist** kirjeldavad korrektsed väited.

Li(C)_n elektrood on katood sest sellel toimub liitiumioonide redutseerumine.
 anood sest sellel toimub liitiumi aatomite oksüdeerumine.

LiCoO₂ elektrood on katood sest sellel toimub koobaltioonide redutseerumine.
 anood sest sellel toimub koobaltioonide oksüdeerumine.

3.11 Ühe elektroni ühelt elektrodilt teisele liikumiseks on vaja nn aktiivset aku massi. Selle moodustavad järgnevad osad: üks C₆ ühik, üks CoO₂ ühik ja üks liitiumi aatom. Kasutades vastavat standardset elektromotoorjõudu (EMF), arvuta kirjeldatud näidisliitiumioonaku teoreetiline pöörduv erielektrimahtuvus ($c_{q,s}$, ühikutes mAh g⁻¹) ja energiatihedus (ρ_{el} , ühikutes kWh kg⁻¹) aku aktiivse massi suhtes.

Arvutuskäik:

erielektrimahtuvus ($c_{q,s}$) = mAh g⁻¹

Arvutuskäik:

energiatihedus (ρ_{el}) = kWh kg⁻¹

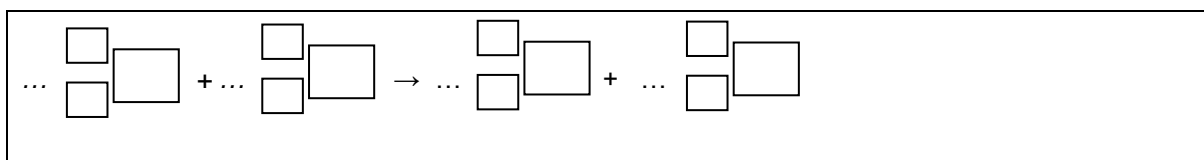


Theoretical Problem 4 6% of the total	Question	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Total
	Points	2	5	1	2	7	2	3	2	24
	Score									

Ülesanne 4. Radioaktiivse vase kolonnkromatograafia

^{64}Cu , mida kasutatakse positronemissioontomograafias, valmistamiseks pommitatakse tsingist sihtmärki deuteriumi tuumadega (edaspidi viidatakse sellele, kui aktiveeritud sihtmärgile).

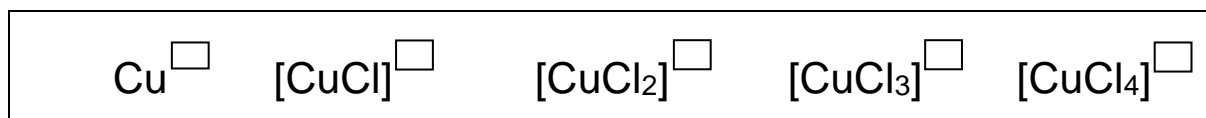
- 4.1 Kirjuta tasakaalustatud võrrand, mis kirjeldab ^{64}Zn pommitamist deuteriumi tuumadega, mille tulemusena tekib ^{64}Cu . Kirjuta kõigi ainete juurde nende aatomnumber ja massiarv. Eira osakeste laenguid.



Aktiveeritud sihtmärk lahustatakse kontsentreeritud vesinikkloriidhappes (HCl (aq)). Selle tulemusena saadakse segu, mis sisaldab Cu^{2+} - ja Zn^{2+} -ioone ja nende klorokomplekse.

- 4.2 Arvuta negatiivselt laetud vase ühendite moolimurd tsingist sihtmärgi aktiveerimise tulemusel saadud vase suhtes. Eelda, et $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$. Üldised komplekseerumiskonstandid (kompleksühendi püsivuskonstandid), β , leiad tabelist 1.

Enne arvutustega alustamist, märgi järgmistesse kastikesse osakeste laengud:



Tabel 1. Cu ühendite üldised komplekseerumiskonstandid (valemis pole laenguid toodud).

i	i väärtus ühendis $[\text{CuCl}_i]$			
	1	2	3	4
β_i	2,36	1,49	0,690	0,055

$$\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{Cl}]^i}$$

Arvutuskäik:



moolimurd = _____ (kahe komakoha täpsusega)

Cu^{2+} - ja Zn^{2+} -ioone ning nende klorokomplekse sisaldavat segu eraldati anioonvahetiga. Esmalt tehti kuivast OH^- kujul anioonvahetist ja veest suspensioon, mis kanti kolonni. Kõigi tsentrite Cl^- -ioonidega hõivamiseks (st Cl^- kujul anioonvaheti saamiseks) pesti anioonvahetit esmalt vesinikkloriidhappega ja seejärel seundumata Cl^- -ioonide kolonnist välja uhtumiseks deioniseeritud veega.

4.3 Algselt, enne HCl-ga pesemist, olid kõik katsevahendid ja lahused laboritemperatuuril. Kas kolonni temperatuur muutub vesinikkloriidhappega pesemise ajal?

- Ei.
 Jah, temperatuur langeb.
 Jah, temperatuur tõuseb.

Cu^{2+} - ja Zn^{2+} -ioone ning nende klorokomplekse sisaldav segu viidi anioonvahetiga täidetud kolonni. Eluendina kasutati vesinikkloriidhappe lahust.

Kasutades lihtsat eksperimentaalset valemit, saad arvutada Cu ja Zn ühendite keskmisi elueerimisomadusi määravaid suuruseid.

Retentsiooniruumala (V_R) on liikuva faasi ruumala hetkel, kui kolonnist on elueerunud 50% ainek. Retentsiooniruumala saab arvutada järgmise valemiga:

$$V_R = D_g \times m_{\text{kuiv anioonvaheti OH}^- \text{ kujul}} + V_0$$

4.4 Arvuta kõigi negatiivselt laetud klorokomplekside retentsiooniruumalad (V_R) ühikutes cm^3 , kasutades keskmiseid massijaotuskoefitsiente, D_g ($D_g(\text{Cu ühendid}) = 17,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ja $D_g(\text{Zn ühendid}) = 78,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Kuiva OH^- kujul anioonvaheti mass on $m_{\text{kuiv anioonvaheti OH}^- \text{ kujul}} = 3,72 \text{ g}$ ja kolonni surnud ruumala on $V_0 = 4,93 \text{ cm}^3$.

Arvutuskäik:



$$V_R(\text{Cu ühendid}) = \quad \text{cm}^3 \text{ (ühe komakoha täpsusega)}$$

$$V_R(\text{Zn ühendid}) = \quad \text{cm}^3 \text{ (komakohtadeta)}$$

Kui sa ei suuda teha vajalikke arvutusi, kasuta edaspidi väärtuseid $V_R(\text{Cu ühendid}) = 49,9 \text{ cm}^3$ ja $V_R(\text{Zn ühendid}) = 324 \text{ cm}^3$.

Kahe ühendite klassi, **A** ja **B**, eraldamise võib lugeda täielikuks, kui

$$V_{0,001}(\mathbf{A}) - V_{0,999}(\mathbf{B}) > 10V_c,$$

kus $V_{0,001}$ on liikuva faasi ruumala hetkel, kui kolonnist on elueerunud 0,1% klassi **A** ühenditest, ja $V_{0,999}$ on liikuva faasi ruumala hetkel, kui kolonnist on elueerunud 99,9% klassi **B** ühenditest.

$$V_{0,001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6,91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0,001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6,91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0,999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0,001}(\mathbf{B})$$

4.5 Tuginedes arvutustele, otsusta, kas vase ühendeid on võimalik tsingi ühenditest täielikult eraldada. Anioonvahetiga täidetud kolonni ruumala on $V_c = 10,21 \text{ cm}^3$; anioonvaheti osakese läbimõõt on $d_p = 0,125 \text{ mm}$ ja märja pundunud anioonvaheti kõrgus kolonnist on $L_c = 13,0 \text{ cm}$.

$$V_{0,001}(\mathbf{A}) = \quad \text{cm}^3$$

$$V_{0,999}(\mathbf{B}) = \quad \text{cm}^3$$

Vase ühendeid on võimalik tsingi ühenditest täielikult eraldada.

Tõene Väär



- 4.6 Arvuta ülesandes kasutatud kuiva anioonvaheti teoreetiline summaarne ionmahtuvus massiühiku kohta ($Q_{m,teor}$) ühikutes mmol g^{-1} . Arvesta, et anioonvahetis osalevad ionvahetuses ainult tetraalküülammooniumrühmad. Muid lämmastikku sisaldavaid rühmi anioonvahetis ei ole. Lämmastiku massiprotsent kuivas anioonvahetis on 4,83%.

$$Q_{m,teor} = \quad \text{mmol g}^{-1} \text{ (kahe komakoha täpsusega)}$$

Kui sa ei suuda teha vajalikke arvutusi, kasuta edaspidi väärtust $Q_{m,teor} = 4,83 \text{ mmol g}^{-1}$.

Tegelikkuses ei osale kõik tetraalküülammooniumrühmad ionvahetuses. Summaarse ruumala kohta käiva ionmahtuvuse (Q_v) määramiseks pesti 3,72 g Cl^- kujule viidud kuiva anioonvahetiga täidetud kolonni naatriumsulfaadi lahuse liiaga. Kogu pesuvesi koguti 500 cm^3 mõõtekolbi, mis täideti seejärel veega märgini. Saadud lahusest võeti 100 cm^3 proov, mida tiitriti potentsiomeetriliselt $0,1027 \text{ mol dm}^{-3}$ hõbenitraadi lahusega. Ekvivalentpunktis oli tiitrimiseks kulunud hõbenitraadi lahuse ruumala $22,20 \text{ cm}^3$. Pundunud anioonvahetiga täidetud kolonni ruumala (V_c) oli katses $10,21 \text{ cm}^3$.

- 4.7 Arvuta pundunud anioonvaheti Q_v . Vastus anna anioonvahetis olevate tetraalküülammooniumrühmade hulvana (mmol) pundunud anioonvaheti ruumala (cm^3) kohta.

$$Q_v = \quad \text{mmol cm}^{-3} \text{ (kahe komakoha täpsusega)}$$

Kui sa ei suuda teha vajalikke arvutusi, kasuta edaspidi väärtust $Q_v = 1,00 \text{ mmol cm}^{-3}$.

- 4.8 Arvuta ionvahetuses aktiivselt osalevate tetraalküülammooniumrühmade moolimurd (x).

$$x = \quad \text{(kolme komakoha täpsusega)}$$



Theoretical Problem 5	Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
	Points	3	3	1	5	3	2	4	1	2
	Score									
8% of the total	Question	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	Total
	Points	5	7	3	2	6	1	1	1	50
	Score									

Ülesanne 5. Böömimaa granaat

Böömimaa granaat (püroop) on Tšehhis tuntud vere värvusega poolvääriskivi. Looduslike granaatide keemilist koostist kirjeldab üldine valem $A_3B_2(\text{SiO}_4)_3$, kus A^{II} on kahevalentne kation ja B^{III} on kolmevalentne kation. Granaatidel on kuubiline ühikrakk, mis sisaldab 8 empiirilist valemühikut. Struktuuris on 3 tüüpi hulktahukaid: A^{II} -kation paikneb dodekaeedrilises tühimikus (seda ümbritseb 8 hapniku aatomit), B^{III} -kation paikneb oktaeedrilises tühimikus (seda ümbritseb 6 hapniku aatomit) ja Si^{IV} on ümbritsetud nelja, tetraeedriliselt paigutunud hapniku aatomi poolt.

Kõige levinum granaat on almandiin, mille valem on $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Selle ühikraku parameeter on $a = 11,50 \text{ \AA}$.

5.1 Arvuta almandiini teoreetiline tihedus.

$\rho =$ g cm^{-3}

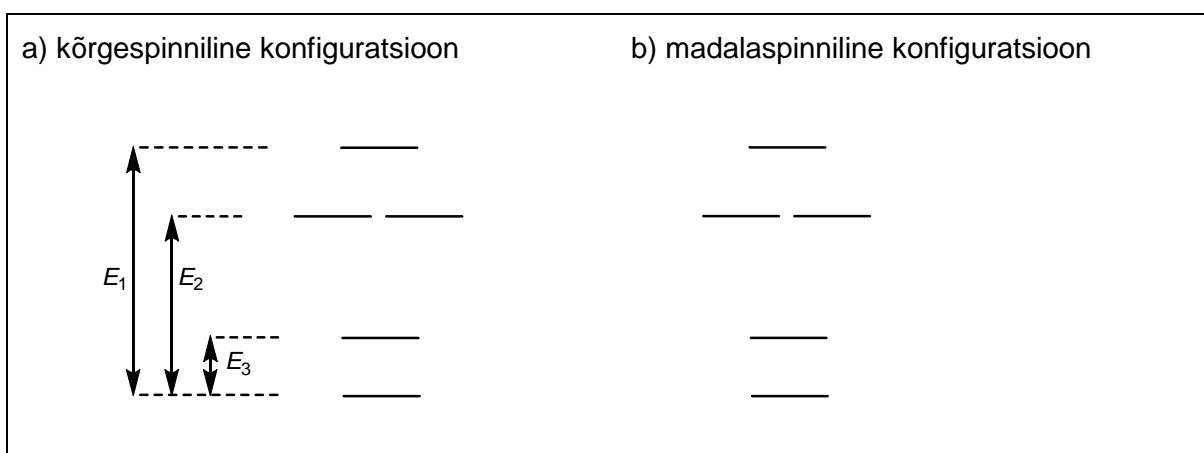
Böömimaa granaadi valem on $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Puhtal kujul on see värvitu, kuid looduses muudavad selle värviliseks struktuuris esinevad kromofoorid – siirdemetallide katioonid, mis asendavad algupärasest granaadi struktuuris olevaid katioone. Böömimaa granaadi punase värvuse tingivad vähesel määral oktaeedrilistesse tühimikesse jäänud Cr^{III} -ioonid ja dodekaeedrilistesse tühimikesse jäänud Fe^{II} -ioonid.

5.2 Joonista $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ d -orbitaalide lõhenemise energiadiagramm ja täida see elektronidega.



- 5.3 Tuvasta esimese siirdemetallide rea element(did), mille **oktaedrillises(tes)** tühimikus(es) paiknev(ad) kolmevalentne(sed) katioon(id) M^{III} , on madalaspinnilise konfiguratsiooni korral diamagneetiline(sed) ja kõrgespinnilise konfiguratsiooni korral paramagneetiline(sed).

- 5.4 Alloleval joonisel on kujutatud d -orbitaali lõhenemist dodekaedrillises kristallväljas. Täida diagrammid elektronidega mõlema kromfoori $[Fe^{II}O_8]^{dod}$ konfiguratsiooni kohta.



- 5.5 Kirjuta mõlema konfiguratsiooni kohta käiv võrratus, mis kirjeldab paardumisenergia (P) suhet energiatesse E_1 , E_2 ja E_3 (nt $P < E_1 + E_2 + E_3$).

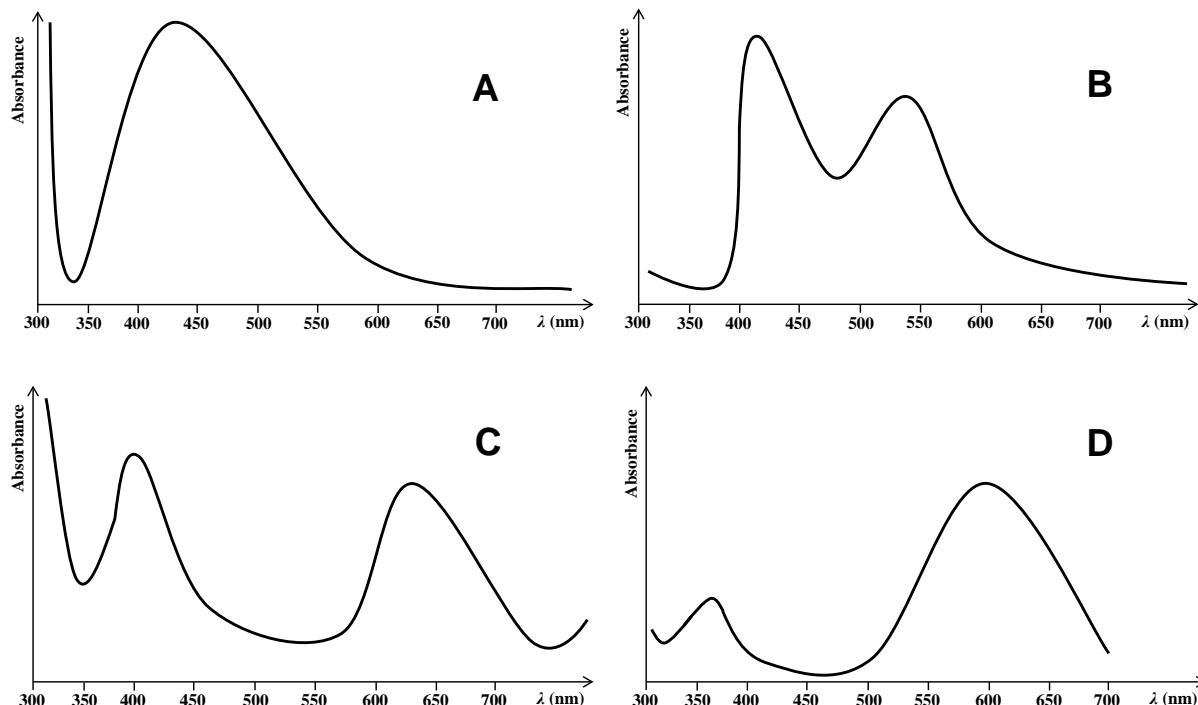
a) kõrgespinniline konfiguratsioon: P

b) madalaspinniline konfiguratsioon: P

- 5.6 Eeldades, et $P > E_3$, tuvasta esimese siirdemetallide rea element(did), mille **dodekaedrillises(tes)** tühimikus(es) paiknev(ad) kahevalentne(sed) katioon(id) M^{II} , on madalaspinnilises konfiguratsioonis diamagneetiline(sed) ja kõrgespinnilises konfiguratsioonis paramagneetiline(sed).



Allolevatel joonistel on nelja värvilise mineraali – vere värvusega Böömimaa granaadi, roheline uvaroviidi, sinise safiiri ja kollakasoranži tsitriini – lihtsustatud neeldumisspektrid.



5.7 Määra igale mineraalile vastav spekter.

Böömimaa granaat:	safiir:
uvaroviit:	tsitriin:

5.8 Millisena näib Böömimaa granaat, kui sellele lasta monokromaatset sinakasrohelist valgust?

<input type="checkbox"/> punane	<input type="checkbox"/> sinine	<input type="checkbox"/> kollakasoranž	<input type="checkbox"/> must
<input type="checkbox"/> kollane	<input type="checkbox"/> sinakasroheline	<input type="checkbox"/> violetne	<input type="checkbox"/> valge

Andradiit on samuti granaat, mille keemilist koostist kirjeldab valem $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$. Kui asendada oktaeedrilises tühimikus paiknev Fe^{III} -ioon Ti^{IV} -ga ja tetraeedrilises tühimikus paiknev Si^{IV} -ioon Fe^{III} -ga, saadakse musta värvi skorlomiit. Viimase keemilist koostist väljendab valem $\text{Ca}_3[\text{Fe},\text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si},\text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$.

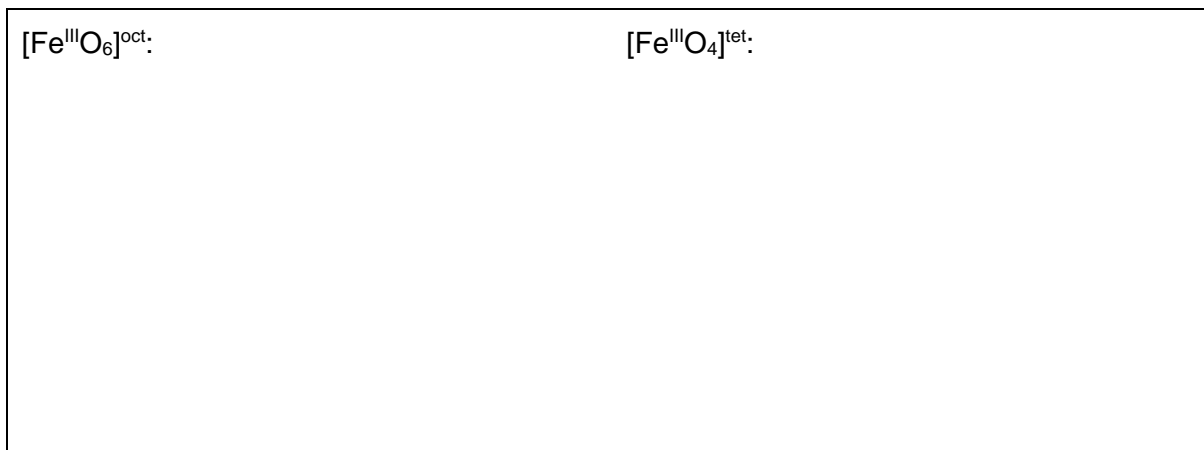
5.9 Arvuta mitu protsenti Si^{IV} -ioone on vaja skorlomiidi proovis asendada Fe^{III} -ga, kui on teada, et 5% oktaeedrilistes tühimikes olevatest Fe^{III} -ioonidest on asendatud Ti^{IV} -ga.

$p =$	%
-------	---



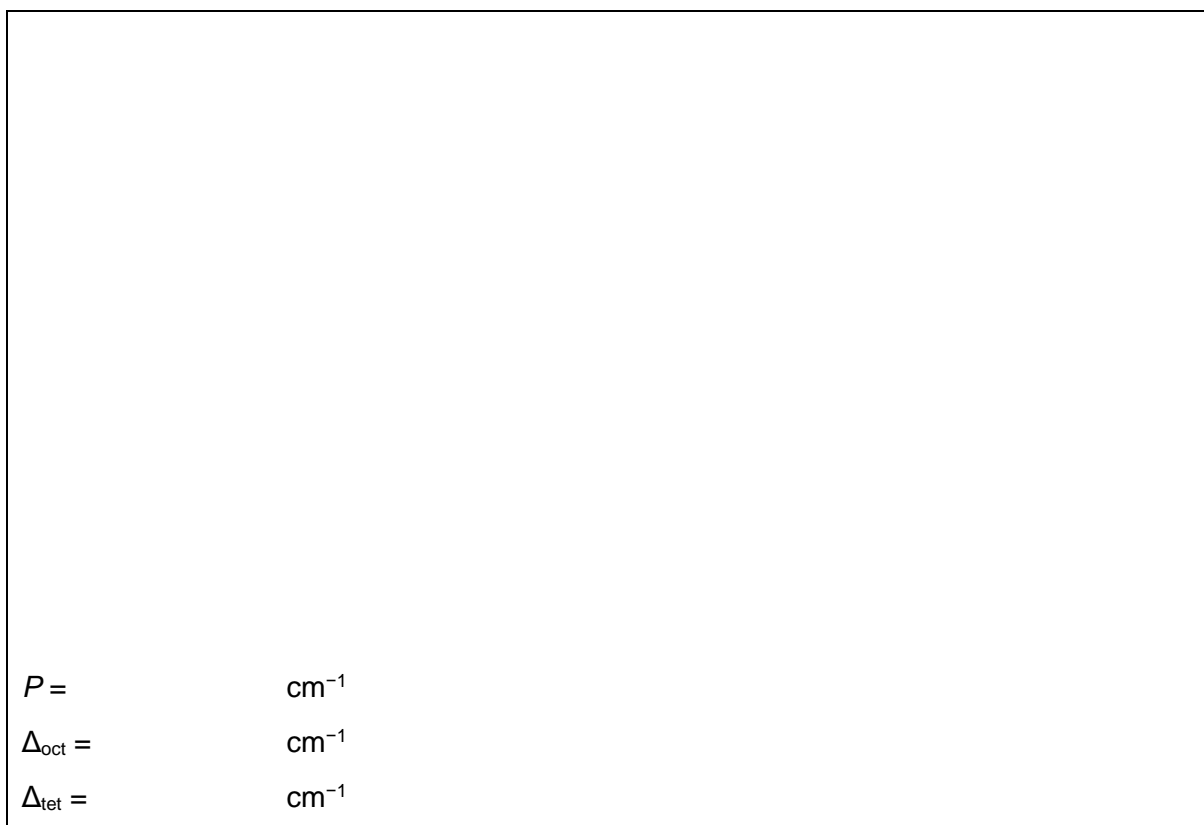
Antud mineraali värvuse tingivad kaks kromfoori: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ ja $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$. Mõlema kromfoori tsentraalionil/kompleksimoodustajal on sama arv paardumata elektrone.

5.10 Joonista mõlema kromfoori jaoks d -orbitaalide lõhenemise energiadiagrammid ja täida need elektronidega.



Tetraeedrilise tsentri väljas on lõhenemine väiksem kui oktaeedrilise tsentri väljas ($\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$). Üllatuslikult on Fe^{III} -iooni esimese d - d ülemineku energia (kuigi üleminek on väga nõrk) oktaeedrilise kromfoori jaoks väiksem (11000 cm^{-1}) kui tetraeedrilise jaoks (22000 cm^{-1}).

5.11 Arvuta paardumisenergia (P) ning lõhenemisparameetrid Δ_{tet} ja Δ_{oct} . Eelda, et kahe kromfoori paardumisenergiad on võrdsed.





Süntheetilist granaati YAG (ütrium-alumiinium-granaat) kasutatakse optoelektronikas. Selle ühendi koostist kirjeldab valem $Y_3Al_5O_{12}$ ning selle struktuur lähtub granaadi üldisest struktuurist $A_3B_2(SiO_4)_3$, milles A, B ja Si kohtadel on Y^{III} - ja Al^{III} -ioonid.

5.12 Tuginedes oma teadmistele aatomite suhtelistest radiustest, määra, milline kation (Y^{III} või Al^{III}) asetub millisele kohale.

A:	B:	Si:
----	----	-----

5.13 LED-ides kasutamiseks dopeeritakse YAG-i Ce^{III} -ga. Arvuta YAG-i valemi jaoks x ja y väärtused, kui 5% ütriumi aatomitest on asendatud tseeriumiga.

$Y_xCe_yAl_5O_{12}$
$x =$ $y =$

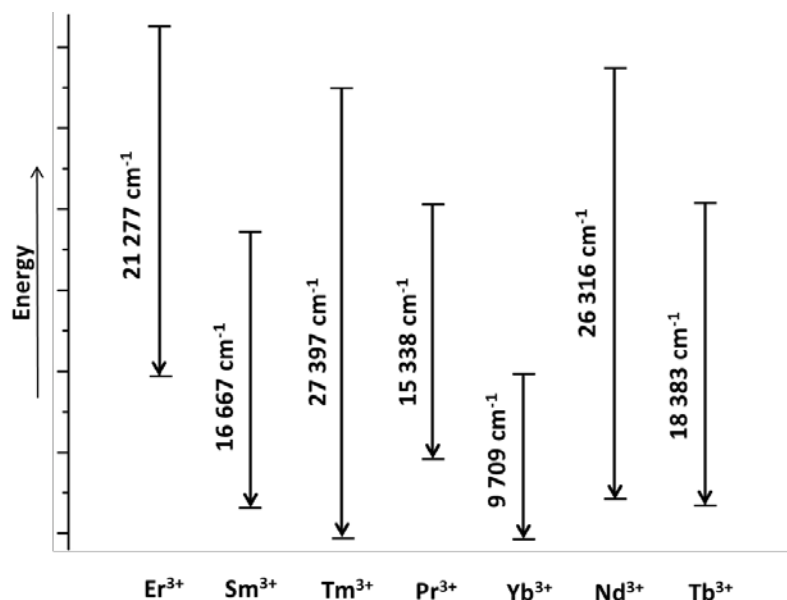
Kui sa ei suuda teha vajalikke arvutusi, kasuta edaspidi väärtuseid $x = 2,25$ ja $y = 0,75$.

5.14 Ce^{III} -ga dopeeritud YAG-i valmistamiseks lõõmutatakse Y_2O_3 , Al_2O_3 ja CeO_2 segu H_2 atmosfääris. Kasutades punktis 5.13 leitud valemit, kirjuta toimuva reaktsiooni tasakaalustatud võrrand väikseimate täisarvuliste stöhhiomeetriliste koefitsientidega.

--



YAG-i struktuuri haruldaste muldmetallide ionide lisamine (dopeerimine) võimaldab valmistada lasereid, mille emissioonikiirguse lainepikkused ulatuvad UV-kiirguse alast IR-kiirguse ala keskpaika. Alltoodud skeemil on valitud haruldaste muldmetallide lihtsustatud kujul $f-f$ üleminekute energiad.



5.15 Millisel katioonil on üleminek, mille käigus kiiratakse sinist valgust?

<input type="checkbox"/> Er ³⁺	<input type="checkbox"/> Sm ³⁺	<input type="checkbox"/> Tm ³⁺	<input type="checkbox"/> Pr ³⁺
<input type="checkbox"/> Yb ³⁺	<input type="checkbox"/> Nd ³⁺	<input type="checkbox"/> Tb ³⁺	

5.16 Arvuta sellele sinisele valgusele vastav emissioonikiirguse lainepikkus.

$\lambda =$	nm
-------------	----

5.17 Legendi kohaselt kasutas Noa oma reisil valguse saamiseks sau, mille otsas oli granaadist kivi. Arvestades ainult fotoluminestsentsi efekti, määra sauast kiirgunud valguse värvus, kui kasutatavaks kiviks oli vere värvusega Böömimaa granaat.

<input type="checkbox"/> punane	<input type="checkbox"/> sinine	<input type="checkbox"/> kollakasoranž	<input type="checkbox"/> must
<input type="checkbox"/> kollane	<input type="checkbox"/> sinakasroheline	<input type="checkbox"/> violetne	<input type="checkbox"/> valge

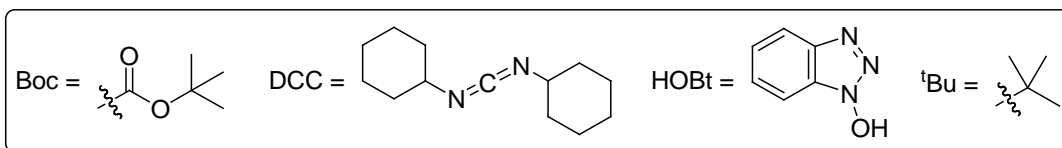
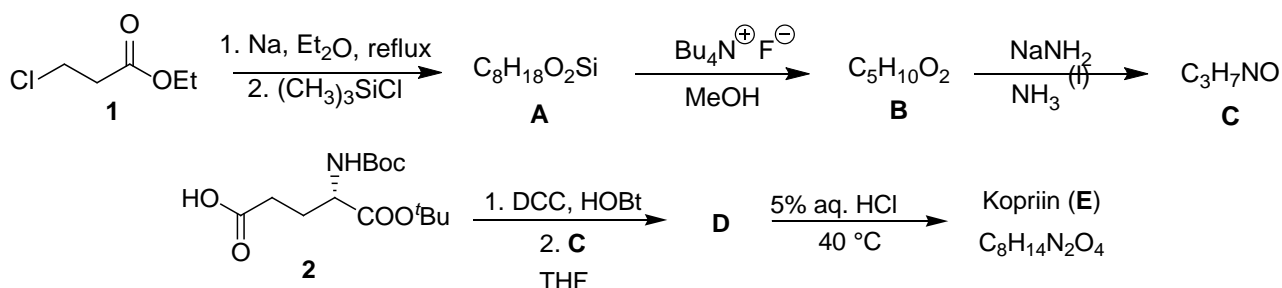


Theoretical Problem 6 7% of the total	Question	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Total
	Points	18	4	8	3	4	12	16	3	68
Score										

Ülesanne 6. Lähme seenele

Seenel käimine on tšehhide ja slovakkide traditsiooniline ajaviide. Osad siin kasvavatest seentest on söödavad, osad mitesöödavad ja mõned lausa mürgised.

Tindikad (*Coprinopsis atramentaria*) on söödavad ja maitsvad seened. Need sisaldavad looduslikku ühendit kopriin (**E**), mida on lihtne sünteesida etüül(3-kloro)propanoaadist (**1**).

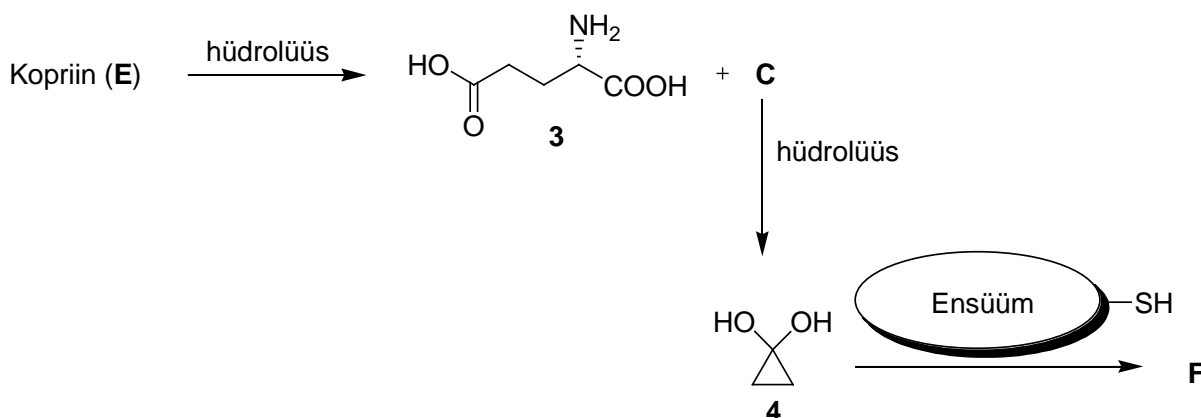


- 6.1 Joonista ühendite **A–E** struktuurid ning näita vajalikes kohtades ära ka stereokeemia. Vihje: Esimene reaktsioon, kus tekib ühend **A**, toimub üle metallorgaanilise ühendi moodustumise, mis seejärel tsükliiseerub.

A	B	C
D		E



Inimorganismis hüdrolüüsub kopriin L-glutamiinhappeks (**3**) ja ühenditeks **C** ja **4**, mis põhjustavad kopriini kahjulikke kõrvalmõjusid. Viimased inhibeerivad alkoholi metabolismiks vajalikku ensüümi atseetaldehüüdi dehüdrogenaasi. Kui antud ensüüm on inhibeeritud, siis alkoholi dehüdrogenaasi toodetud atseetaldehüüd kuhjub organismis ja põhjustab tugevaid pohmelli sümptomeid (nn antabuse efekt (*antabuse effect*)). Ensüümi aktiivtsentris on tsüsteiini SH-rühm, mis blokeeritakse kas ühendi **C** või **4** poolt.

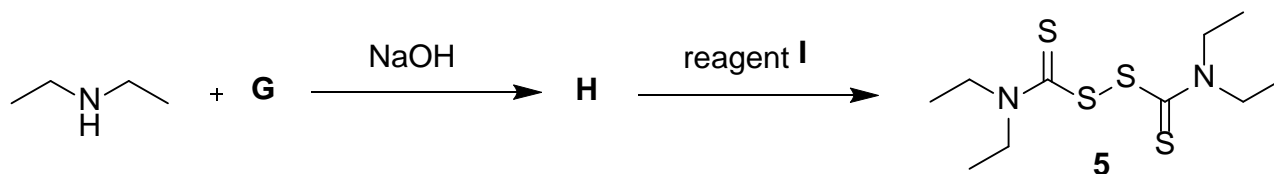


Ensüüm = atseetaldehüüdi dehüdrogenaas

6.2 Kasutades skeemil toodud atseetaldehüüdi dehüdrogenaasi piltkujutist, joonista ühendi **4** poolt inhibeeritava ensüümi struktuur **F**.



Antabuse efekt sai oma nime antabuse (**5**) järgi, mis on enim kasutatav ravim võitluses alkoholisõltuvusega. Seda ravimit on võimalik sünteesida järgmise skeemi järgi.





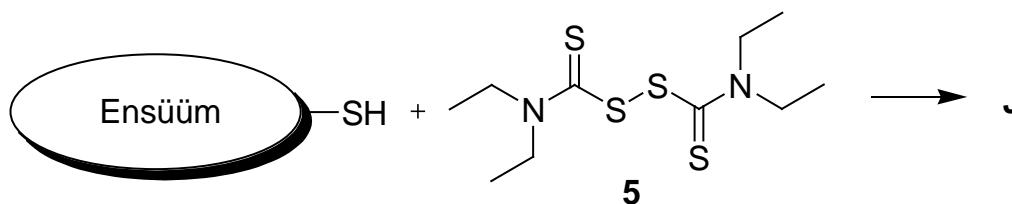
6.3 Joonista ühendite **G** ja **H** struktuurid. Vihje: Ühendis **H** on viis süsiniku aatomit.

G	H
----------	----------

6.4 Tähista järgmises loetelus ristikesega kõik reagentid **I**, mis võiksid sobida antud reaktsiooni läbiviimiseks.

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> <i>m</i> -kloroperbensoehape (<i>m</i> CPBA) | <input type="checkbox"/> lahjendatud H ₂ O ₂ |
| <input type="checkbox"/> Zn/CH ₃ COOH | <input type="checkbox"/> NaBH ₄ |
| <input type="checkbox"/> I ₂ | <input type="checkbox"/> kuum kontsentreeritud H ₂ SO ₄ |
| <input type="checkbox"/> K ₂ CO ₃ , H ₂ O | <input type="checkbox"/> AlCl ₃ |

Antabuse atseetaldehüüdi dehüdrogenaasi inhibeeriv toime on sarnane ühendite **C** või **4** toimele.



Ensüüm = atseetaldehüüdi dehüdrogenaas

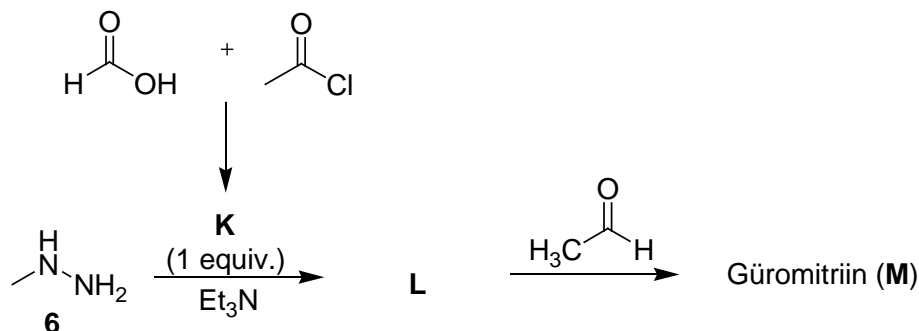
6.5 Kasutades skeemil toodud atseetaldehüüdi dehüdrogenaasi piltkujutist, joonista antabuse (**5**) poolt inhibeeritava ensüümi struktuur **J**.

Vihje: Joonistatavas struktuuris peab olema kolm väävli aatomit.

J



Kevadkogrits (*Gyromitra esculenta*) on samuti väga huvitav seen. Kui vanasti arvati, et tegu on söödava seenega (*esculentus* tähendab ladina keeles söödavat), siis nüüdseks on teada, et tegu on mürgise seenega, kuna see sisaldab güromitriini (**M**). Seda looduslikku ühendit on võimalik valmistada *N*-metüülhüdrasiinist (**6**):



6.6 Joonista ühendite **K–M** struktuurid.

K	L	M

Inimorganismis hüdroolüsub güromitriin (**M**) maksa kahjustavaks *N*-metüülhüdrasiiniks (**6**). Güromitriin (**M**) hüdroolüsub kohe mao happelisse keskkonda jõudes. Kusjuures hüdroolüsubvad nii selles sisalduv amiid- kui ka imiinrühm.

Vaatleme güromitriini molekulis oleva amiidrühma hüdroolüüsi. C–N sideme võnkumisele, kus side venib (*stretching mode*), vastab võnkumise lainearv $1293,0 \text{ cm}^{-1}$. Lisaks ei mõjuta antud protsessi puhul isotoopvahetusefekt märkimisväärselt potentsiaalse energia pinna kuju.

6.7 Arvuta antud hüdroolüüsireaktsiooni jaoks kõrgeim hüpoteetiline kineetiline isotoopefekt inimese kehatemperatuuril $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Eelda, et nii reaktsioonil osalev lämmastiku kui ka süsiniku aatom asendatakse samaaegselt, vastavalt ^{14}N isotoobiga ^{15}N ja ^{12}C isotoobiga ^{13}C . Eelda, et kiiruskonstante mõjutab ainult nullpunkti võnkeenergia. Lisaks eelda, et kõikide isotoopide molaarmassid on täisarvud. Anna kõikides edasistes arvutustes vastus alati viie tüvenumbri täpsusega.



6.8 Pärast isotoopvahetust ei ole hüdrolüüsi kiirus märkimisväärselt erinev. Märgi ristikesega, milline loetelus toodetest on kõige tõenäolisemalt kiirust limiteeriv etapp?

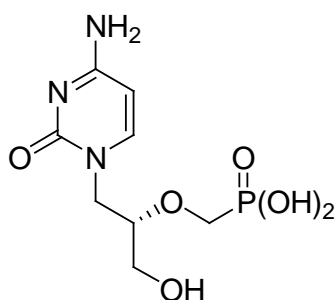
- Protoneeritud amiidse rühma nukleofiilne atakeerimine vee poolt
- C–N sideme katkemine
- Güromitriini molekuli protoneerimine



Theoretical Problem 7	Question	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	Total
	Points		10	6	15	9	11	6
7% of the total	Score							

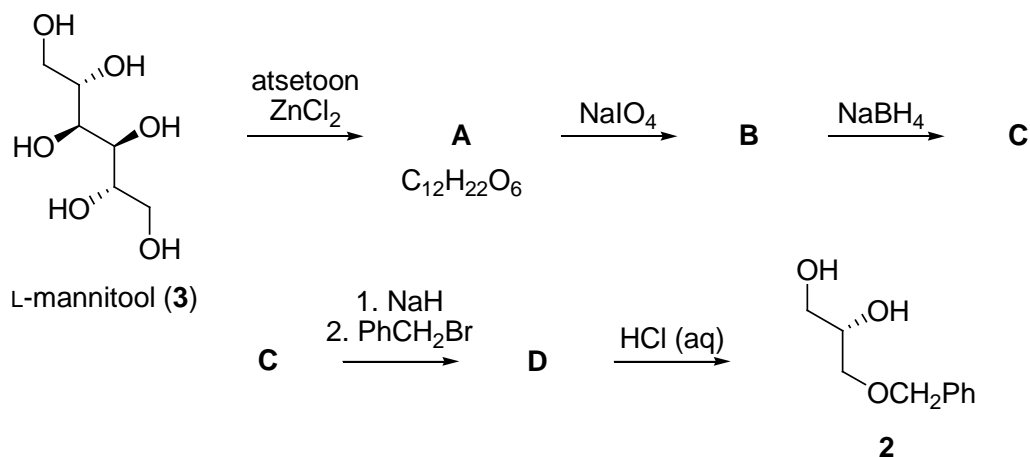
Ülesanne 7. Tsidofoviir

Tsidofoviir (**1**) on viirusevastase toimega nukleotiidi analoog, mis on algselt disainitud ja valmistatud endisaegse riigi Tšehhoslovakkia professor Holy töögrupis. Seda kasutatakse erinevate viirusinfektsioonide (peamiselt AIDSi) ravis.



Tsidofoviir (**1**)

Tsidofoviiri sünteesi peamine vaheühend on optiliselt puhas diool **2**, mida saab valmistada L-mannitoolist (**3**).



7.1 Joonista ühendite **A–D** struktuurid, näidates ära ka stereookeemia. Ühest molekulist **A** tekib kaks molekuli **B**-d.

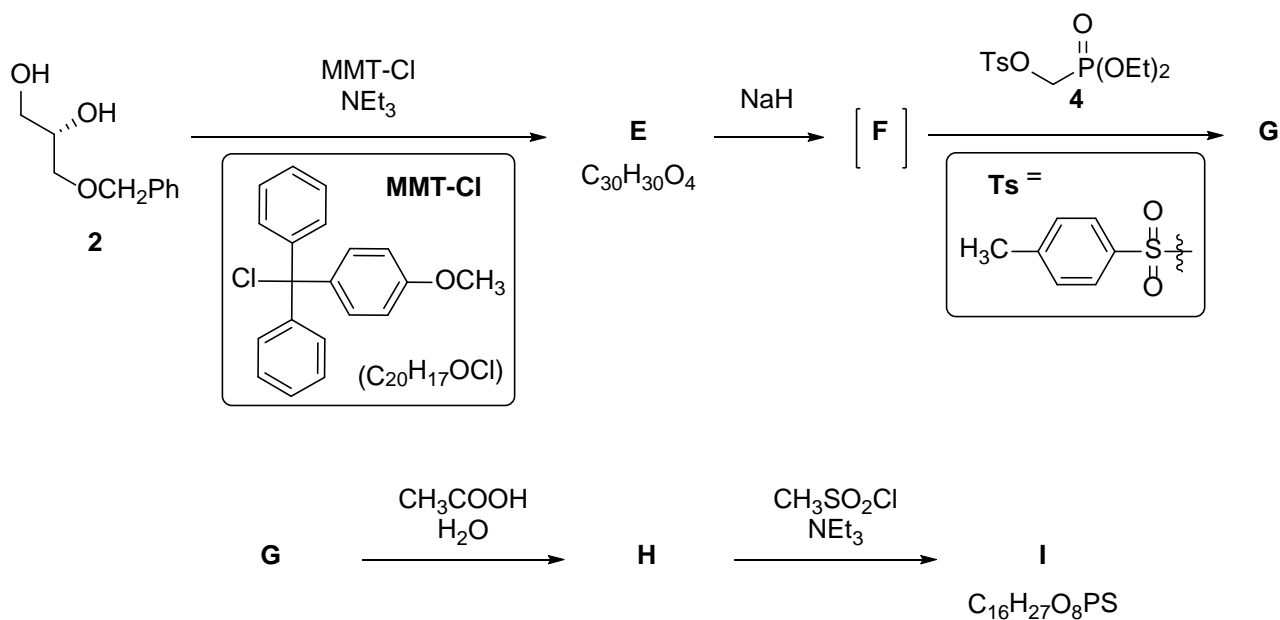
<p>A</p> <p>$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$</p>	<p>B</p>
<p>C</p>	<p>D</p>



7.2 Joonista kõigi ühendi **3** alternatiivsete stereoisomeeride struktuurid, mida saaks kasutada eelnevas reaktsioonis L-mannitooli asemel nii, et tekiks ikkagi ainult samasugune produkt **2**.



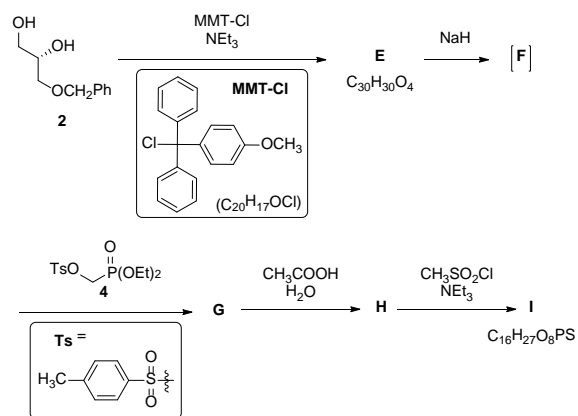
Järgnevas etapis modifitseeritakse diooli **2** nii, et tekib ühend **I**. Fosfonaadi **4**, mida kasutatakse selleks, et muundada ühend **F** ühendiks **G**, sünteesimist käsitletakse hiljem.





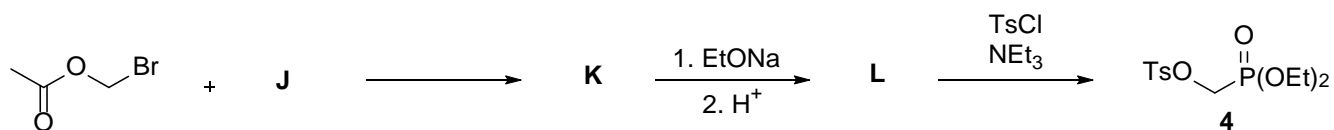
- 7.3 Joonista ühendite **E–I** struktuurid, näidates ära ka stereokeemia.
Kasuta (4-metoksüfenüül)difenüülmetüülrühma märkimiseks lühendit MMT.

Siin on sama skeem, mis eelmisel lehel.

**E** $C_{30}H_{30}O_4$ **F****G****H****I** $C_{16}H_{27}O_8PS$



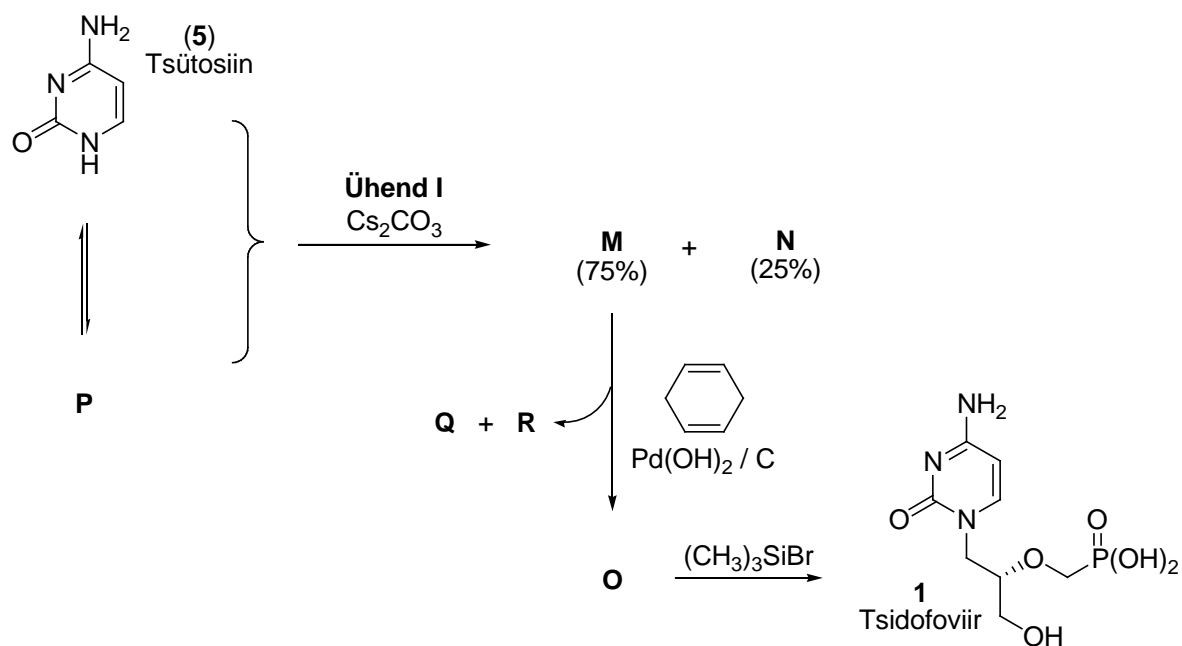
Fosfonaati **4** on võimalik valmistada järgmise skeemi järgi:



7.4 Joonista ühendite **J–L** struktuurid.

J	K
L	

Ühendi **I** (küsimusest 7.3) reaktsioonil tsütosiiniga (**5**) tekib ühendite **M** ja **N** isomeeride segu suhtes 3:1. Nende isomeeride moodustumist selgitab see, et tsütosiin (**5**) võib esineda ka aromaatses tautomeerina **P**. Ühendi **M** reaktsioonil tsükloheksa-1,4-dieeni ja pallaadiumhüdrosiidiga süsiniku pinnal tekib ühend **O**, mille fosfoonestri rühm reageerib bromotrimetüülsilaaniga, andes tsidofoviiri (**1**).



7.5 Joonista isomeeride **M** ja **N** ning ühendi **O** struktuurid, näidates ära ka stereokeemia. Joonista ka tsütosiini (**5**) aromaatses tautomeeri **P** struktuur. Muundumine ühendist **M** ühendiks **O** on kaitserühma mahavõtmine.

M (75%)	N (25%)



O	P
----------	----------

7.6 Joonista kahe lihtsa orgaanilise kõrvalprodukti **Q** ja **R** struktuurid, mis moodustuvad **M** muundumisel **O**-ks.

Q tekib tsükloheksadieenist	R tekib kaitserühmast
------------------------------------	------------------------------

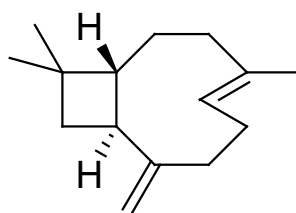


Theoretical Problem 8 9% of the total	Question	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Total
	Points	14	14	2	16	6	8	9	6	75
	Score									

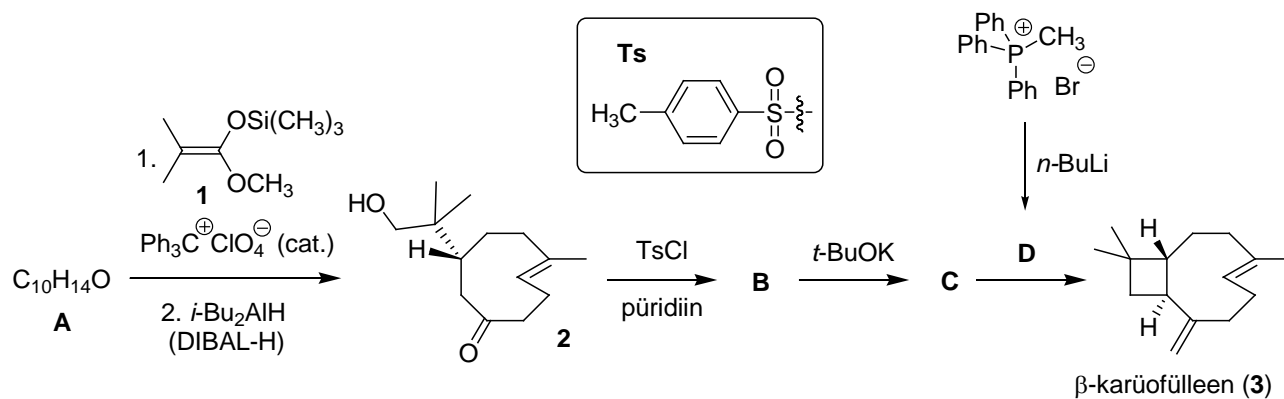
Ülesanne 8. Karüofülleen

β -karüofülleen (**3**) on looduslikult esinev seskviterpeen, mida leidub nii nelgipuus kui ka mõnedes teistes Tšehhis ja Slovakkias kasvavates taimedes, nagu harilik humal või väikeseleheline pärn.

β -karüofülleeni süntees algab dienoon **A** ühest enantiomeerist. **A** reaktsioonil silüülketeenatsetaaliga **1**, millele järgneb vahetu redutseerimine ja töötlemine veega, tekib ketoon **2**. Antud vaheühend reageerib seejärel tosüülkloriidiga, mille tulemusena tekib ühend **B**. Aluselise tsükliiseerumise tulemusena saadakse ühend **C**. Lõpuks reageerib **C** üliidiga **D**, mille tulemusena tekibki β -karüofülleen.



β -karüofülleen (**3**)

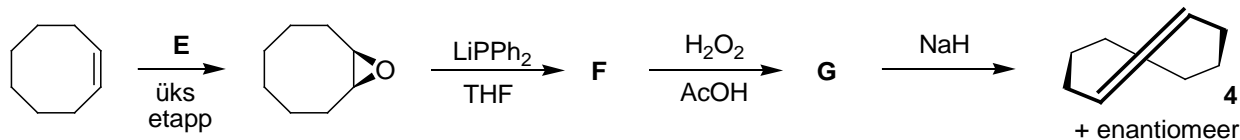


8.1 Joonista ühendite **A–D** struktuurid, näidates ära ka asjakohase stereokeemia.
 Vihje: Etapis **A** \rightarrow **2** käitub silüülketeenatsetaal nukleofiilina.

<p>A $C_{10}H_{14}O$</p>	<p>B</p>
<p>C</p>	<p>D</p>



Üks kaksiksidemetest ühendis **2** nagu ka ühendis **3** omab *trans*-konfiguratsiooni ja kuna tsükel on piisavalt suur, siis on see struktuur ka piisavalt stabiilne. *trans*-tsüklookteen (**4**) on väikseim tsükel, mis saab omada *trans*-kaksiksidet. Antud ühendit on võimalik sünteesida järgmise skeemi järgi:

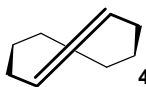


8.2 Joonista reagent **E** ning vaheühendite **F** ja **G** struktuurid, tuues ära asjakohase stereochemia. Ühendite **F** ja **G** puhul märgi ristikesega sobiv mõiste, mis kirjeldaks stereochemilist tulemust.

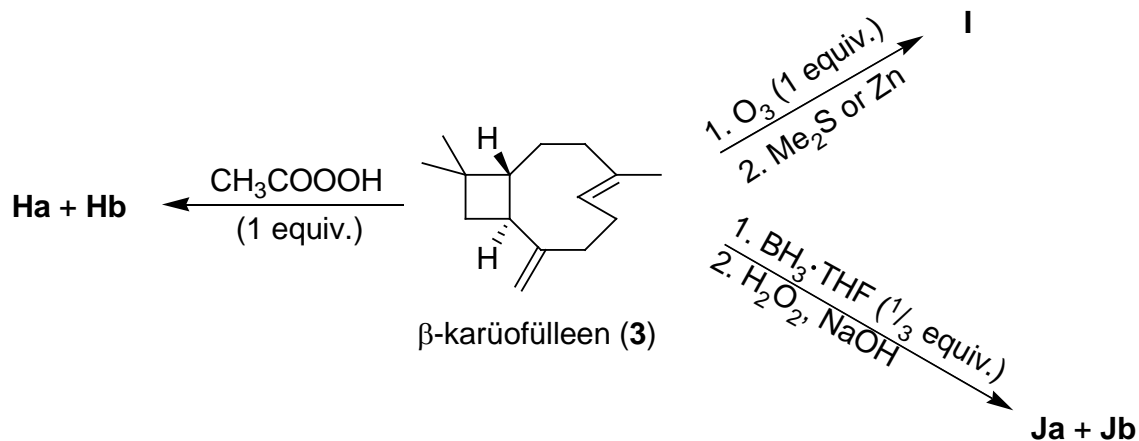
<p>E</p>	<p>F</p> <p style="margin-top: 100px;"> <input type="checkbox"/> akiraalne <input type="checkbox"/> üksik enantiomeer <input type="checkbox"/> ratsemaat (ratseemiline segu) <input type="checkbox"/> diastereoisomeeride segu </p>
<p>G</p> <p style="margin-top: 100px;"> <input type="checkbox"/> akiraalne <input type="checkbox"/> üksik enantiomeer <input type="checkbox"/> ratsemaat (ratseemiline segu) <input type="checkbox"/> diastereoisomeeride segu </p>	



8.3 Joonista tsükloalkeen **4** enantiomeeri struktuur.



β -karüofülleenis olevad kaks kaksiksidet on erineva reaktiivsusega: tsükli pingestatuse tõttu on tsükliis olev (endotsükliiline) kaksikside teisest (eksotsükliilisest) kaksiksidemest reaktiivsem.



8.4 Joonista ühendite **Ha + Hb**, **I** ja **Ja + Jb** struktuurid, näidates ära asjakohase stereokeemia.
Vihje: **Ha + Hb** ja **Ja + Jb** on diastereomeeride paarid.



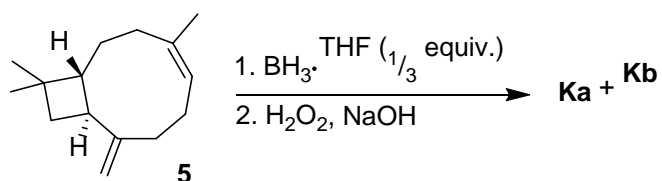
Ha + Hb

I

Ja + Jb



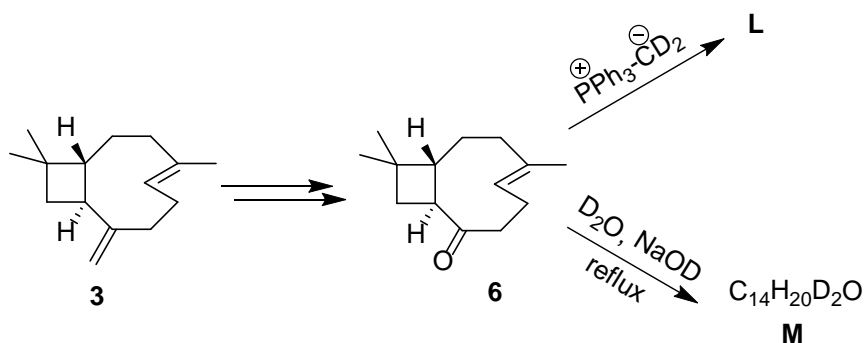
Kui β -karüofülleeni (**3**) asemel kasutada isokarüofülleeni (**5**), siis kaksiksidemete reaktiivsus on vastupidine.



8.5 Joonista ühendite **Ka** ja **Kb** struktuurid. Vihje: **Ka + Kb** on diastereomeeride paar.



Isotoopmärgistatud ühendid on hindamatud vahendid reaktsioonimehhanismide uurimisel, struktuuride määramisel ja massi- või NMR-spektroskoopilistes uuringutes. Vaatleme mõne märgistatud β -karüofülleeni analoogi sünteesi.

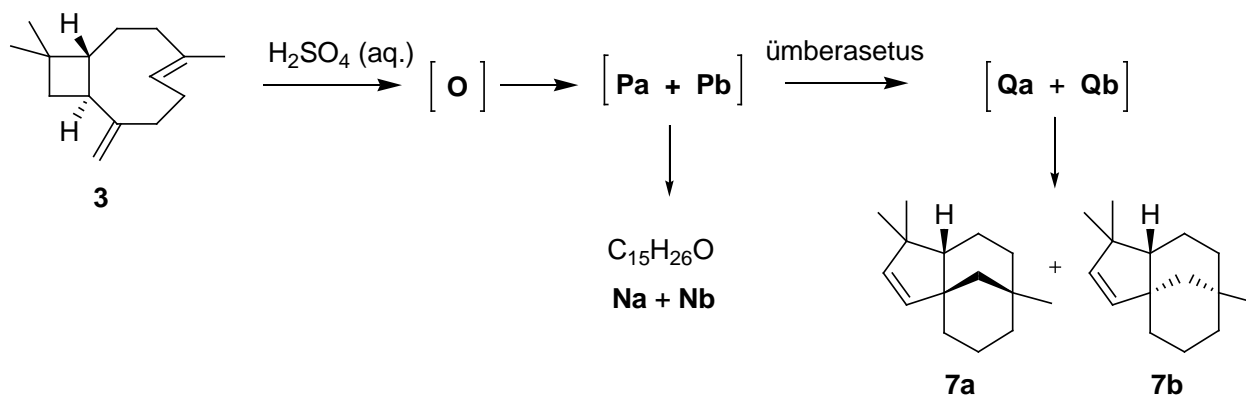


8.6 Joonista ühendite **L** ja **M** struktuurid, näidates ära ka asjakohase stereokeemia.



L	M $C_{14}H_{20}D_2O$
----------	---

β -karüofülleeni (**3**) happekatalüütilisel tsükliatsioonil tekib keeruline produktide segu. Selles segus on kõige rohkem diastereomeeride paare **Na** + **Nb** ning **7a** + **7b**. Reaktsioon algab kõige reaktiivsema tsükliisese kaksiksideme protoneerimisest, mille tulemusena tekib kation **O**. Tekkinud katiooni tsükliiseerumise, kus ükski süsinik-süsinik üksikside ei katke, tulemusena tekivad diastereomeersed tritsükliilised katioonid **Pa** ja **Pb**, mis hüdratatsioonil annavadki alkoholid **Na** ja **Nb**. Samaaegselt toimub ka katioonide **Pa** ja **Pb** ümberasetus, milles katkeb süsinik-süsinik üksikside, andes katioonid **Qa** ja **Qb**, mis deprotoneeruvad ühenditeks **7a** ja **7b**.



8.7 Joonista **kolme** vaheühendi **O**, **Pa**, **Qa** struktuurid, mis viivad diastereomeeri **7a** moodustumiseni. Näita ära ka asjakohane stereookeemia.



O	Pa
Qa	

8.8 Joonista diastereomeeride **Na + Nb** struktuurid.

Na + Nb	C₁₅H₂₆O
----------------	--------------------------------------