



Baltic Chemistry Competition

BIO SAN

Medical - Biological Research and Technologies
www.biosan.lv

1. VOOR, ÜLESANDED

Lahenda järgmistel lehekülgedel olevad ülesanded (või mõned neist) ja kirjuta oma vastused etteantud MS Exceli vastustelettedele. Kui pead lahendustes midagi selgitama, tee seda inglise või vene keeles. Vastused tuleb saata e-maili teel aadressile kimijas.olimpiades@inbox.lv, tähtaeg on 29.10.2009 kell 24:00. Pärast seda saadetud lahendusi ei hinnata. Kirjuta kõik vastused ühte faili, aga iga ülesanne eraldi lehele (*sheet*). Täida ära etteantud rohelised lüngad.

Faili nimeks kirjuta oma nimi, perekonnanimi ja riik (inglise keeles), näiteks *John_Black_England.xls* (või *.xlsx). Kui sa ei kirjuta faili nime nii, nagu nõutud, lahutatakse sinu tulemusest karistuseks 3 punkti. Ülesanded annavad kokku maksimaalselt 30 punkti. Iga ülesande pealkirja kõrval on kirjas, mitu punkti on võimalik selle eest saada.

Kõik, kes võtavad osa vähemalt ühest voorust, on oodatud osalema lõppvoorust, mis toimub Interneti-põhiselt 27. veebruaril. Lõppvoorust tuleb lahendada test, mille eest on võimalik saada kuni 60 punkti.

Selle vooru ülesannete autorid:



Kaspars Veldre
Doktorant,
University of Latvia,
Department of
Chemistry



Vladislav Ivaništšev
Doktorant,
Tartu University, Institute
of Chemistry



Bernardas Morkunas
3. aasta üliõpilane,
Cambridge University



Karina Kizjakina
Doktorant,
Virginia Polytechnic
Institute and State
University, Department
of Chemistry



Agris Bērziņš
Magistrant,
University of Latvia,
Department of Chemistry



Aurimas Vysniauskas
Üliõpilane,
Oxford University

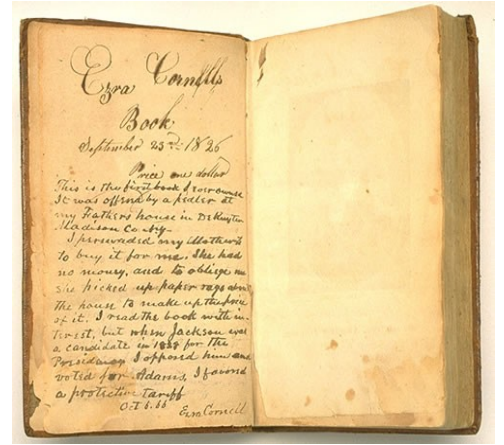
Edu ülesannete lahendamisel! ☺

Kui tekib küsimusi, kirjuta inglise keeles aadressil: kimijas_olimpiades@inbox.lv
Küsi julgesti!

Ülesanne 1 (Leedu)

Ennasthävitav paber (6 punkti)

Vanad raamatud on rahva ajaloo jaoks oluline kultuuripärand. Ameerika Ühendriigid on seda varandust kaotamas, peagi on 40% raamatutest käsitlemiseks liiga haprad. Selle probleemi tekitaja peitub nende raamatute paberis. XIX sajandi paberi-tootjad lisasid tootmisprotsessi käigus paberisse $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, kuid kahjuks põhjustab see ühend hüdroolüüsireaktsioonil moodustuvate $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ionide tõttu paberi lagunemist.



- $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ moodustub ka $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ vesilahuses. Selle hüdraaditud iooni ionisatsiooniaste on 52,9% ning lahuse pH on 5,00. Arvuta selle iooni pK_a .
- Üks raamatulehekülj, mille tootmiseks kasutati $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sisaldab 0,86 mg seda ainet. 500-leheküljeline raamat kasteti 5,0 liitrisse vette ja kogu alumiinium lahustati. Võeti 1,0 ml seda lahust ning pipeteeriti destilleeritud veega täidetud 1,0-liitrisse anumasse. Arvuta kõikide saadud lahuses sisalduvate ionide kontsentratsioon.
- Mis osake põhjustab paberi hävimist? Tee ettepanek, kuidas oleks võimalik lagunemist ära hoida.

Ülesanne 2 (Läti)

Supermani saladuste otsingul (10 punkti)

Me kõik teame, millega on seotud termin “krüptoniit”, kuid sellele ei ole olemas kindlat definitsiooni. Tavaliselt kujutatakse seda materjali olevat loodud Supermani koduplaneedi Krypton jäänustest ning sellel on Supermanile ja teistele krüptonlastele laastav mõju. Nimi “krüptoniit” hõlmab kõiki selle aine vorme, kuid enamasti mõeldakse selle all siiski kõige tüüpilisemat, rohelist esinemiskuju.

Ühes “Supermani” episoodis mainitakse, et see on perioodilisustabeli 126. element, mis vastab tegelikkuses unbihexiumile/ekaplutooniumile, ning seda kutsutakse krüptoniumiks. Krüptoniumi radioaktiivne poolestusaeg on 250000 aastat.



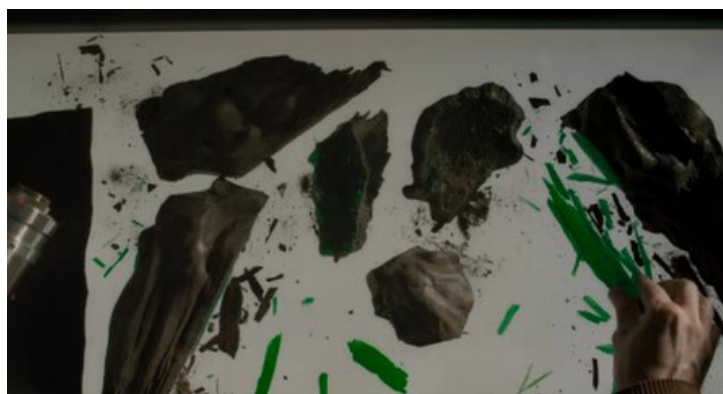
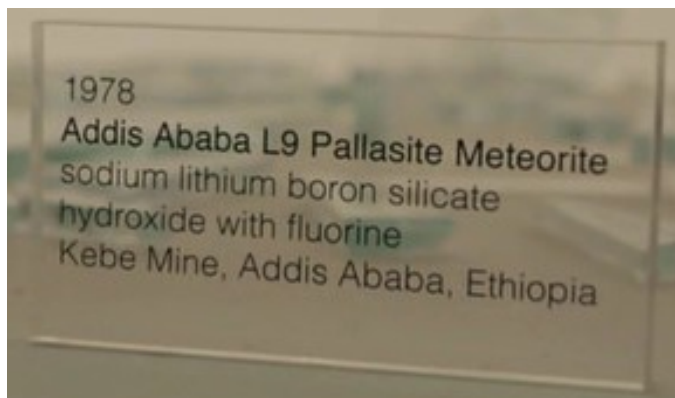
1. Arvuta krüptoniumi radioaktiivse lagunemise kiiruskonstant.
2. Arvuta, kui pika aja möödudes on järel ainult 10% algsest krüptoniumist.

Mujal kirjeldatakse krüptoniiti teistmoodi:

Krüptoniidi keemiline koostis “Superman III” järgi on plutooniumi: 15,08%, tantaali: 18,06%, ksenooni: 27,71%, promeetiumi: 24,02%, dialiumi: 10,62%, elavhõbedat: 3,94%, teadmata: 0,57%.

3. Arvuta “Superman III” krüptoniidi empiiriline valem, eeldades et dialium on osake, mis sisaldab kahte alumiiniumi aatomit ning tundmatu element on vesinik. Kas sellele valemile võib vastata mõni mineraal? Põhjenda oma vastust.

Veel ühte krüptoniidi versiooni mainitakse filmis “Superman Returns”. Allpool on mõned pildid sellest filmist, mis näitavad mineraali keemilist koostist ja välimust:



Kui film välja tuli, ei olnud sellise koostisega mineraali avastatud, kuid pärast seda, 2006. aasta novembris leiti Serbiast Jadari orust mineraal jadariit. Selle keemiline valem on naatriumliitium-boorsilikaathüdrosiid: $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ või $\text{Na}_2\text{OLi}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2(\text{B}_2\text{O}_3)_3\text{H}_2\text{O}$. Kuigi selles mineraalis fluori pole ja see on pigem valge kui roheline (vaata pilti ülejäägmisel leheküljel), põhjustas see tänu oma märgatavale sarnasusele krüptoniidiga väikese sensatsiooni. Jadariit fluorestseerub UV-kiirguse käes roosakas-oranžilt.

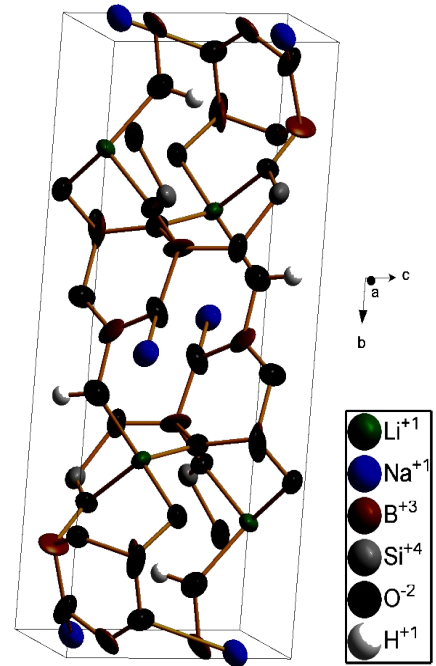
4. Seleta, kuidas saab jadariit fluori siduda. Millise teise mineraali puhul toimub fluoriga sama?

Jadariit kristalliseerub kõvade $P2_1/c$ rühma monokliinsete kristallidena, võre parameetrid on $a = 6,76421(7) \text{ \AA}$; $b = 13,8047(1) \text{ \AA}$; $c = 7,86951(9) \text{ \AA}$; ja $\beta = 124,0895(5)^\circ$ [1].

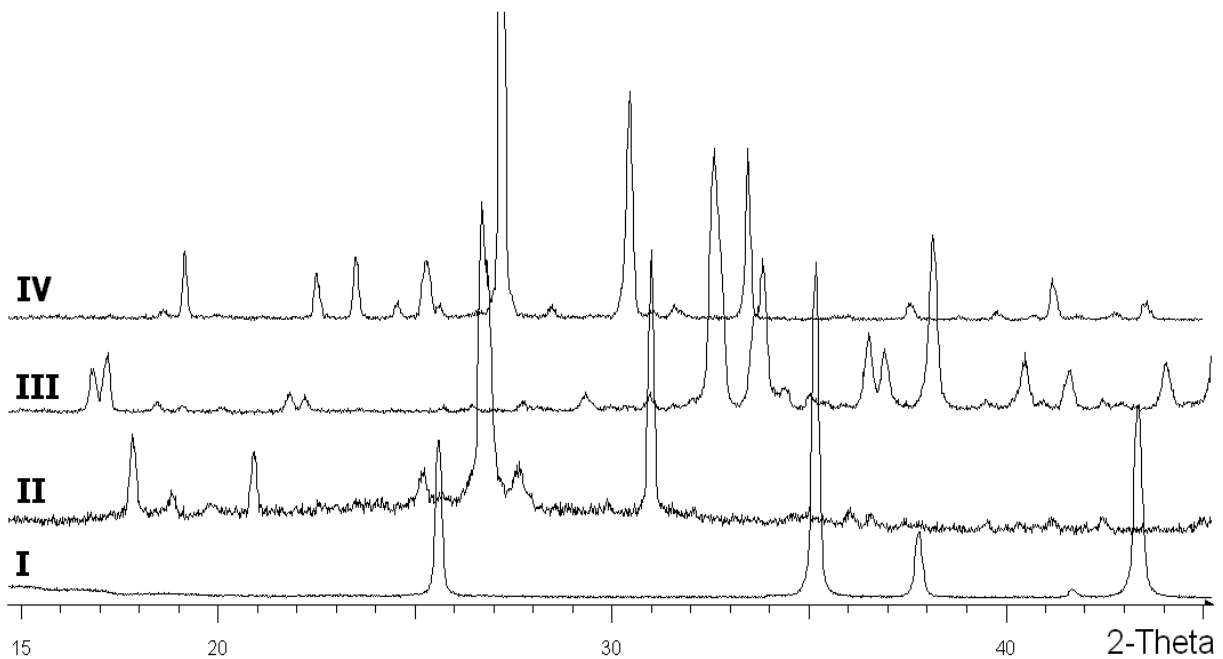
5. Arvuta jadariidi ühikraku ruumala ja mineraali tihedus (g/cm^3), kui selle kristallstruktuur [1] on paremal.

Kõige intensiivsemad difraktsioonimaksimumid on kirjas tabelis (suhteline intensiivsus ja d-vahemaa) [2].

d-vahemaa (\AA)	Suhteline intensiivsus
4,666	62
3,716	39
3,180	82
3,152	74
3,027	40
2,946	100
2,25	38



6. Kasuta Braggi seadust ja arvuta 1. järku difraktsioonimaksimumide asukohad $2-\theta$ skaalas($^\circ$), kui mõõtmised tehakse $\text{Cu } K_\alpha$ kiirgusega lainepikkusega $0,15418 \text{ nm}$.



Jadariidi võimalikud PXRDMustrid

7. Kui ülaltoodud andmete põhjal võimalik, siis vali jooniselt pulberdifraktsiooni (powder diffraction, PXRDM) muster, mis kuulub jadariidile. Kõik mõõtmised tehti Bruker D8 Advance difraktomeetriga $\text{Cu } K_\alpha$ kiirgust kasutades.



Jadariit



Hüdraatunud vaskuranüülfosfaat

Siiski on ka tegelikult olemas üks roheline ja radioaktiivne mineraal. Selle keemiline koostis on: $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$ (hüdraatunud vaskuranüülfosfaat).

Lehe paremal äärel on uraan-238 (uraani enim levinud isotoobi) lagunemisahel. Eelda, et protsess $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{U}$ toimub ühes astmes ning et selle kiiruskonstant on sama kui muundumisel $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$. Tänapäeva looduslikus uraanis on isotoopide sisaldus $^{238}\text{U} - 99,2742\%$, $^{235}\text{U} - 0,7204\%$ and $^{234}\text{U} - 0,0054\%$.

8. Kirjuta kõik toimuvad reaktsioonid ja liigita need lagunemise tüübi järgi (alfa, beeta või gamma).

Alkeemik Daniel Rebus võttis 5,00 g $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$ (hüdraatunud vaskuranüülfosfaati) ja avastas, et see kaotab kuumutamisel 20,6% massist. Tähistame uraani aatomite arvu selles proovis N_0 -ga.

9. Arvuta N_0 .

10. Joonista graafik, mis näitaks, kuidas järgmise miljoni aasta jooksul muutub ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra and ^{222}Rn hulk selles proovis.

Arvutuste jaoks võid kasutada programmi "Kinet" 2007. aasta RKO-lt (toimus Moskvas, Venemaal), programmi "Kinetics" (saadaval <http://lu.lv/skoloniem/kim/konkurss/2009/>, autor Mihails Arhangeļskis) või luua omaenda arvutustabeli näiteks programmis MS Excel. Graafikuid saab salvestada screenshoti vormis (kasuta Print Screen'i nuppu).

11. Leia aeg $t_{\max 1}$ mil ^{230}Th aatomite arv Daniel Rebusi proovis on maksimaalne.

Eeldame nüüd, et meil on puhas ^{234}U isotoop. Sellistes olukordades võib kasutada allpool antud võrrandeid, et leida igal ajahetkel alles jäänud osakeste arvu:

$$N(^{230}\text{Th}) = N(^{234}\text{U})_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Selle tuletitis:

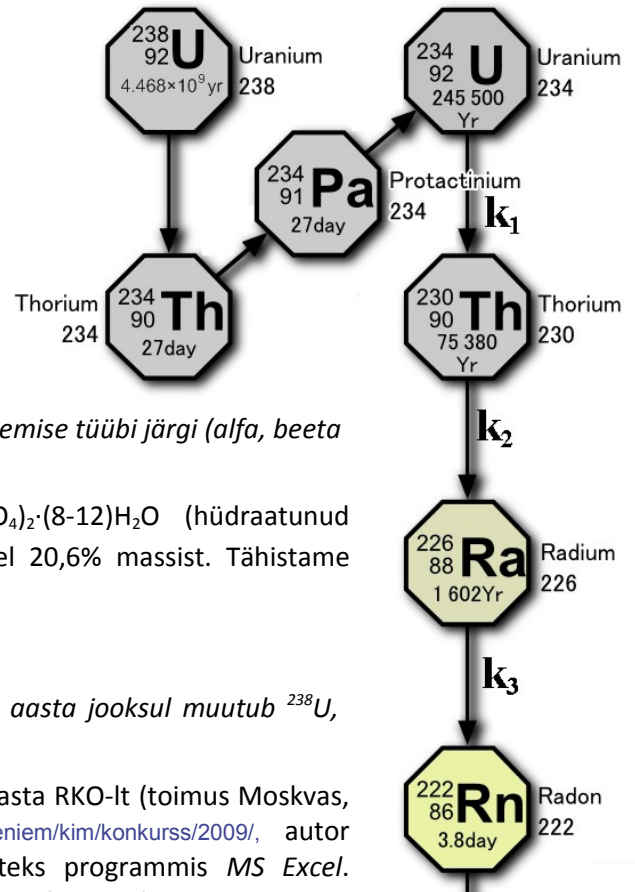
$$\frac{dN(^{230}\text{Th})}{dt} = N(^{234}\text{U})_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t})$$

12. Kasutades ülaltoodud võrrandeid, leia aeg $t_{\max 2}$ mil ^{230}Th aatomite arv proovis on maksimaalne.

13. Seleta $t_{\max 1}$ ja $t_{\max 2}$ vahelist erinevust!

Viited

1. P. S. Whitfield, Y. Le Page, J. D. Grice, C. J. Stanley et.al. LiNaSiB₃O₇(OH) - novel structure of the new borosilicate mineral jadarite determined from laboratory powder diffraction data, *Acta Cryst.* (2007). **B63**, 396-401
2. Web page: mindat.org - the mineral and locality database Available online: <http://www.mindat.org/min-31570.html> [07.07.2009.], Copyright Jolyon Ralph and Ida Chau 1993-2009



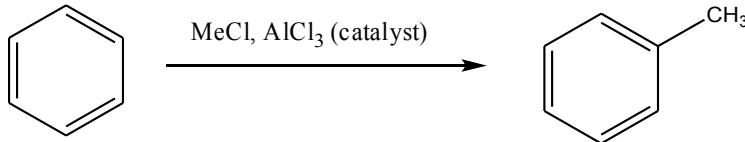
Ülesanne 3 (Leedu)

Joonista noolekesi (8 punkti)

Reaktsioonimehhanismide uurimisse suhtutakse tänapäevases orgaanilises keemias suure teadusliku huvi ja tähelepanuga. Selles ülesandes antakse sulle võimalus näidata oma oskusi lihtsate (ja mitte nii lihtsate) orgaaniliste ja bioorgaaniliste reaktsioonide mehhanismide ennustamisel.

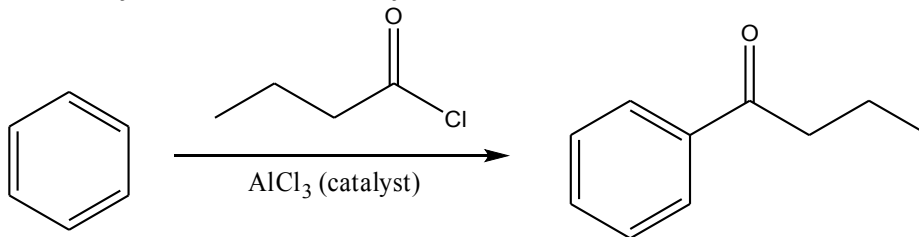
Alustuseks vaatleme väga käepärast reaktsiooni, mille avastasid Charles Friedel ja James Crafts 1877. aastal.

1. Kirjuta Friedel-Craftsi alküülimise üksikasjalik mehhanism.



Friedel-Craftsi alküülimine asendatakse tavaliselt Friedel-Craftsi atsüülimisega.

2. Kirjuta Friedel-Craftsi atsüülimise üksikasjalik mehhanism.

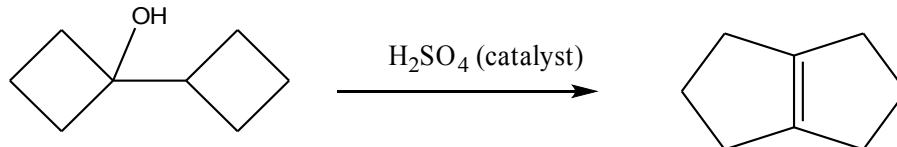


Product 1

3. Paku välja reagentid **Produkti 1** sünteesiks Friedel-Craftsi alküülimisreaktsiooni kasutades. Ennusta, mis on selle reaktsiooni peamised produktid ja lisa nende moodustumise mehhanismid.

Nii palju siis lihtsamast osast. 😊

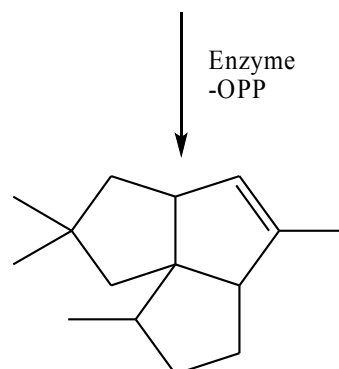
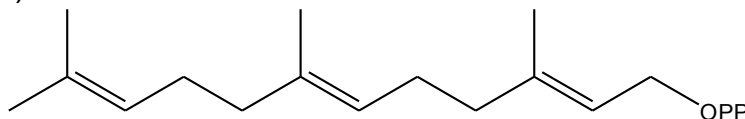
4. Kirjuta 1,2,3,4,5,6-heksahüdropentaleni moodustumise üksikasjalik mehhanism.



1,2,3,4,5,6-hexahydropentalene

Tunned juba igavust? Noh, peaksidki. Nüüd vaatleme üht üldlevinud bioorgaanilist reaktsiooni. 😊

5. Paku välja usutav mehhanism selle tsüklilise triterpeeni moodustumiseks ja näita nii lähteaine kui ka produkti molekulis ära kõik terpeeni-ühikud. (Vihje: -OPP rühm käitub esimeses staadiumis lahkuva rühmana)



Spektroskoopia saladused (6 punkti)

Tuumamagnetresonants- (NMR-) spektroskoopia on orgaaniliste ühendite struktuuride määramise vaieldamatult tähtsaim abivahend. Keemikud toetuvad oma uuringutes väga suures osas NMR-i spektroskoopilistele meetoditele, eriti ^1H -NMR-le, mis on enimkasutatud NMR-i meetod. Lisaks saab mõningat informatsiooni molekuli funktsionaalsete rühmade kohta infrapunase (IR) spektroskoopia abil. Järgnev ülesanne demonstreerib, kuidas NMR-i ja IR-i koos kasutades saab määrata tundmatu ühendi struktuuri.

Ühend empiirilise valemiga $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ sisaldab kahe metüülrühma, millest üks annab ^1H NMR spektris singleti ja teine tripleti. Antud ühendit NaBH_4 -ga redutseerides saadakse ühend $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$, mis sisaldab kahte metüülrühma: üks annab ^1H NMR spektris endiselt tripleti, aga teine dubleti. Lisaks sellele, saadud ühendil on intensiivsed maksimumid 3400 ja 1740 cm^{-1} juures IR spektris. Algse ühendi redutseerimisel LiAlH_4 -ga saadakse ühend $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, mille ^1H NMR spektris on metüülrühma dublett ja IR spektris intensiivne maksimum 3400 cm^{-1} juures. Algse ühendi aluselisest hüdrolyüsist saadakse ühend $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, millel on metüülrühma singlett ^1H NMR spektris, kaks maksimumi vahemikus $1700\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ ja lai maksimum $2500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ juures IR spektris. Selle ühendi osonolüüs annab järgmised produktid: 4-oksopentaanhape (levuliinhape), propaandihape (maloonhape), etaandihape (oksaalhape).

a) Joonista algse ühendi struktuur.

b) Joonista kõigi mainitud reaktsioonide mehhanismid.

