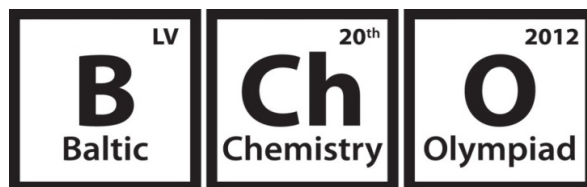


Kood: \_\_\_\_\_

# 20. BALTI KEEMIAOLÜMPIAAD



## TEOREETILINE VOOR

Kood.....

13. - 15. aprill 2012

Riia, Läti



14. Aprill, Riia, Läti

# Radooni reostus Eestis (10p)

1	2	3	4	5	Kokku

Mõnes Põhja-Eesti piirkonnas leidub pinnases uraani. Nendes piirkondades ei ole elamute ehitus radioaktiivse gaasi  $^{222}\text{Rn}$  kõrge kontsentratsiooni tõttu soovitatav. Ühte sellisesse riskipiirkonda on ehitatud eramaja, mille keldrikorruse põrandapindala on  $100 \text{ m}^2$  ja kõrgus  $2 \text{ m}$ . Radooni kontsentratsioon keldris on suvel madal, kuid talvel püsib radioaktiivsus  $400 \text{ Bq/m}^3$  tasemel ( $\text{Bq} =$  lagunemine sekundis).

1) Miks on talvel radooni kontsentratsioon keldris tunduvalt kõrgem kui suvel?

- radooni kontsentratsioon on madalamal temperatuuril kõrgem vastavalt võrrandile  $pV = nRT$ .
- talvel külmub maja ümbritsev pind, kuid keldrialune pinnas ei külmu. Selle tõttu imbub radoon keldrisse sisse vundamendis olevate pragude ja lõhede kaudu. Suvel aga väljub gaas maja ümbritseva pinnase kaudu.
- radooni eraldumine uraanist on madalamal temperatuuril kiirem. Selle tõttu tungib radooni talvel keldrisse suuremal hulgal.

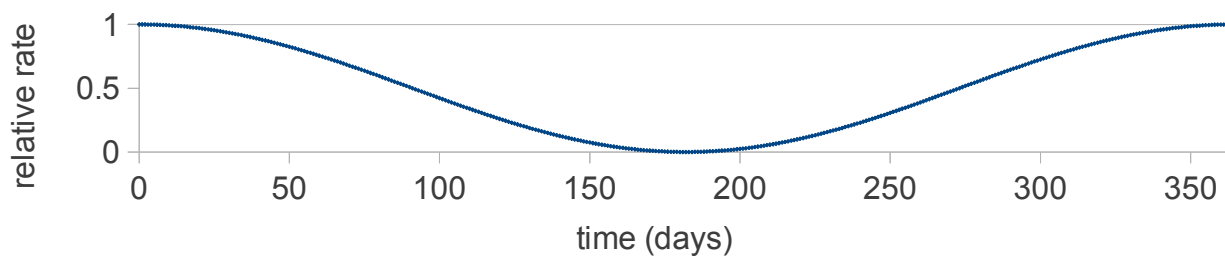
Märgista õige lahter

- a       b       c

2)  $^{222}\text{Rn}$  poolestusaeg on 3,82 päeva. Arvutage radooni lagunemiseks vajalik aeg, mille tulemusel väheneks radioaktiivsus  $400\text{-lt}$  kuni  $4 \text{ Bq/m}^3$ -ni. Eeldage, et radooni sisenemist väljastpoolt ei esine.

3) Hinnake, milline on radoonist tingitud keskmine radioaktiivsus keldris aasta jooksul. Eeldage, et radooni keldrisse imbumise keskmine kiirus on kirjeldatav kui:  $v_{\max} \cdot \cos^2(\pi d/365)$ , kus  $v_{\max}$  on maksimaalne väljaimbumise kiirus,  $d$  on päevade arv aasta algusest.

Kood: \_\_\_\_\_



4) Arvutage võrdluseks keskmise banaani (118 g, 124 cm<sup>3</sup>) summaarne radioaktiivsus. Üks banaan sisaldab 422 mg kaaliumioone ja 28 g suhkruid (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>). Kaaliumiaatomite hulgas on 0,0117% radioaktiivset <sup>40</sup>K isotoopi, mille poolestusaeg on 1,277·10<sup>9</sup> aastat. Süsinikuaatomite hulgas on 1.2·10<sup>-10</sup>% radioaktiivset <sup>14</sup>C isotoopi, mille poolestusaeg on 5730 aastat.

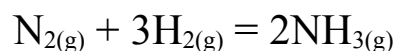
Kood: \_\_\_\_\_

5) Kumb on ohtlikum: kas banaanis olevad  $^{40}\text{K}$  ja  $^{14}\text{C}$  või keldriõhus olev radoon  $^{222}\text{Rn}$ ? Mõelge kogu radioaktiivse lagunemise jada jooksul vabanevale ionisatsioonienergiale; summaarsele radioaktiivsete isotoopide ja nende tütarioonide akumulereerimise summaarsele kiirusele inimese organismis ja arvutatud radioaktiivsusele  $\text{m}^3$  kohta.

# Ammoniaagi süntees (7p)

a	b	c	d	Kokku

Vesiniku ja lämmastiku reageerimisel moodustub ammoniaak:



Arvutage tasakaalukonstant i) 298 K ja ii) 450 K juures, eeldusel, et entroopia muutus ja reaktsiooni entalpia on konstantsed.

298 K juures:  $\Delta_f G^\circ (\text{NH}_3) = -16,30 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_f H^\circ (\text{NH}_3) = -45,86 \text{ kJ mol}^{-1}$

i) 298 K

ii) 450K

b) Avaldage  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  ja  $\text{NH}_3$  tasakaalulised osarõhud 10,0 baarilisel rõhul, lähtudes stöhiomeetrisest suhtest.

Kood: \_\_\_\_\_

c) Arvutage mitu protsenti reageerivast lämmastikust moodustab ammoniaagi, kui stöhiomeetriline kogus lähtegaase reageerib 10,0 baarilisel rõhul 450 K juures tasakaalu saabumiseni.

d) Arvutage millisel rõhul 450 K juures on lämmastikul võimalus 25% ulatuses muutuda ammoniaagiks, kui lähteained on stöhiomeetrilistes kogustes.

## Proliini süntees (13p)

a	b	c	d	e	f	g	Kokku

Proliin on üks kahekümnest DNA poolt kodeeritavast aminohappest. Tema derivaadid on samuti osutunud bioloogiliselt aktiivseteks. Nii on läbi aastate kasutatud paljusid sünteesistrateegiaid asendatud proliini derivaatide saamiseks, kaasaarvatud käeolev leidlik katioonse vaheühendi peritsükliline reaktsioon.

NBS – N-bromosuktsiinimid, DMSO – dimetüülsulfoksiid

(a) Kirjutage ühendite **A**, **B**, **C**, **D** ja **E** struktuurvalemid.

Vihjed: 2 mooli **B** saadakse 1 moolist **A**; ained **D** ja **E** sisaldavad mõlemad üht monoasendatud kaksiksidet!

<b>A</b>	<b>B</b>	
<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>

Kood: \_\_\_\_\_

Enne kui minna järgmisena proliini sünteesi põhistaadiumi juurde, vaatleme sellise muundumise palju lihtsamat näidet. Sobivalt asendatud tsüklobutaan annab kuumutamisel üheetapilise reaktsiooniga aine **X**.

(b) Kirjutage ühendi **X** struktuurvalem. **X**-i kõik kaksiksidemed on *Z*-konfiguratsiooniga.

**X**

(c) Kirjutage lähtetsüklobutaani struktuurvalem, kus oleks selgelt näidatud stereokeemiline informatsioon, mis viib kõikide kaksiksidemete *Z*-konfiguratsiooni tekkele **X**-is.

Lähtetsüklobutaani struktuurvalem.

(d) **X** kasutatakse väga populaarse redutseerija 9-BBN (9-borabitsüklo[3.3.1]nonaan) sünteesil, kus ta reageerib boraan-dimetüülsulfiid-kompleksiga. Kirjutage 9-BBN struktuurvalem.

9-BBN



Proliini sünteesi lõpetamine:

**B** ja **E** kombineerimine initsieerib kaks reaktsioonijada, niinimetatud dominoreaktsiooni või reaktsiooni kaskaadi, kus esimene reaktsioon on sarnane ülaltoodud reaktsiooniga. Mõlemad **F** ja **G** on iminiumioonid.

(e) Kirjutage ühendite **F**, **G**, ja **H** struktuurvalemid.

<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
----------	----------	----------

(f) Andke igale reaktsioonile tandemjadas (**F**→**G** and **G**→**H**) nimetus

<b>F</b> → <b>G</b> <b>G</b> → <b>H</b>
--

(g) Esitage muundumise **B**+**E**→**H** mehhanism.

# Uus vähivastane ravim (10p)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Kokku

1989. aastal avastasid New Jersey (USA) teadlased uue vähivastase ravimi – kompleksi A (L.S. Hollis et al. J Med Chem, 32 (1989), 128-136) mis sisaldab siirdemetalli **X** oksüdatsiooniastmes +2. Ravim sünteesitakse neutraalsest anorgaanilisest ühendist **B**. Kuigi ühendi **B** valmistamine võib tunduda lihtne, sünteesitakse seda mitmeetapilise protsessina, mida on kirjeldanud S. C. Dhara (Indian J Chem, 8 (1970), 194-194).

Ühendi **B** otsesünteesi meetod lähtub kaaliumi soolast **C**, mis reageerib kahe ekvivalendi ammoniaagiga (skeem I). Siiski tekib sellel reaktsioonil ühend **B'** ning kõrvalproduktina kaaliumkloriidi lahus. On teada, et ühend **C** sisaldab kolme keemilist elementi ning **C** ja **B** molekulmasside suhe on 1,383.

1. Leidke element **X** ja molekulvalemid ühenditele **B**, **B'** ja **C**!

<b>X</b>		<b>B'</b>	
<b>B</b>		<b>C</b>	

2. Joonistage struktuurvalemid ühenditele **B** ja **B'**, näidates ära stereokeemia ning anda ühenditele nimetused

<b>B</b>	<b>B'</b>

Ühendi B süntees viiakse tegelikult läbi vastavalt skeemile (II):

3. Kirjutage ühendite **D** – **F** struktuurvalemid, pidada silmas stereokeemiat!

<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

4. Selgitage kuidas võib sellise meetodi abil saada ühendit **B**?

Ühend **A** valmistati ekvimolaarsete koguste ühendi **B** ja püridiini (azabenseen, Py) kuumutamisel. Sellel reaktsioonil kõrvalprodukte ei teki.

5. Kirjutage ühendi **A** struktuurvalem, pidage silmas stereokeemiat!

6. Pakkuge välja meetod, kuidas isoleerida reaktsioonisegust ühend **A** ilma lisandita **B**.

Kood: \_\_\_\_\_

Kui metall **X** asendada ühendis **C** nikliga ning viia läbi sünteesiskeemid I ja II, et saada nikli jaoks ühendi **B** analoogi, siis tekib mõlemal juhul sama produkt **G**.

7. Selgitage kirjeldatud nähtust nikli ühendi jaoks ning kirjutage ühendi **G** struktuurvalem, pidades silmas stereokeemiat!

Kasutades analüütilisi meetodeid tõestasid 2008. aastal Massachusettsi Tehnoloogia Instituudi (MIT) teadlased koostöös teiste USA ülikoolidega, et ühend **A** seostub DNA ahelga ja tegid kindlaks täpse sidumiskoha ning molekuli asendi moodustunud produktis (K.S. Lovejoy et al. Proc. Natl. Ac. Sci. USA, 105, 8902-8907).

8. Mis tüüpi sidumine on võimalik ühendi **A** ja DNA ahela vahel.

9. Milline analüütiline meetod on võimeline identifitseerima täpse sidumiskoha ja molekuli asendi moodustunud produktis?

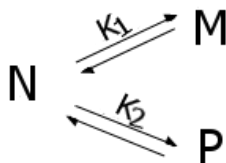
Kood: \_\_\_\_\_

Kui viia ühendi **B'** saamise reaktsiooni läbi 2 ekvivalendi püridiiniga, saadakse ühend **H**. Kui **H** reageerib kahe ekvivalendi vesinikkloriidhappega tekivad kaks sama stereokeemiaga ühendit **B'** ja **J** ning vastavalt kõrvalproduktid **K** ja **L**.

Reaktsiooniskeem on järgmine:

10. Kirjutage struktuurid ühendite **H** – **L** jaoks, näidates ära stereokeemia ühendite **H**, **I** ja **J** jaoks!

On teada reaktsioone, kus juhuslikust kompleksühendist **N** tekib vaid kaks isomeeri **M** ja **P**.



11. Arvutage tasakaalulised kontsentratsioonid ühendite **N**, **M** ja **P** jaoks, kui ühendi **N** algkontsentratsioon on  $c$  ning tasakaalukonstandid on  $K_1$  ja  $K_2$  nagu näidatud ülaltoodud skeemil.

## Aspiriini absorptsioon (8p)

1	2	3	4	Kokku

Populaarse valuvaigisti Aspiriini (2-atsetoksübesoehape) manustamisel suu kaudu tungib ta kõhus läbi membraani ning siseneb vereringesse. Selle protsessi modelleerimiseks valmistati maomahla ja verd imiteerivad lahused.

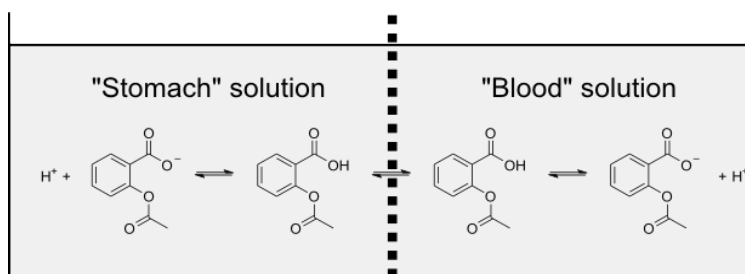
Vett sisaldavasse anumasse lisati 10,00 ml 85,0%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ja 50,00 ml of 4,00% NaOH lahust. Segu lahjendati 1,00 liitrini ning nimetati "maomahla" lahuseks. Andmed 85,0%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  jaoks:  $d=1,685 \text{ g/ml}$ ;  $K_{a1}= 7,25 \times 10^{-3}$ ;  $K_{a2}= 6,31 \times 10^{-8}$ ;  $K_{a3}= 3,98 \times 10^{-13}$ .

1. Arvutage "maomahla" lahuse pH?

1,00 l "Vere" lahuse valmistamiseks kasutati 10,00 ml 85,0%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  lahust.

2. Arvutage mitu ml 4,00% NaOH lahust tuleb sellele lahusele lisada, et "vere" pH oleks 7,40.

Lahused "maomahl" ja "veri", kumbagi 1,00 l, on eraldatud membraaniga, mis laseb selektiivselt läbi vaid Aspiriini neutraalset vormi. 1,00 g Aspiriini lisatakse "maomahla" lahusesse. Tasakaal kahe lahuse vahel loetakse saavutunuks, kui Aspiriini neutraalsete vormide kontsentratsioonid mõlemas lahuses on võrdsed ( $[\text{HA}]_{\text{maomahl}} = [\text{HA}]_{\text{veri}}$ ). Aspiriini  $K_a = 3,02 \cdot 10^{-4}$ .



3. Kirjutage massibilansi (massibilans on seos analüütilise kontsentratsiooni ja tasakaaluliste kontsentratsioonide vahel) avaldis Aspiriini jaoks.

4. Arvutage nii ioniseerunud kui neutraalse Aspiriini vormi kontsentratsioonid “vere” lahuses ( $A^-_{\text{maomahl}}$ ,  $HA_{\text{maomahl}}$ ,  $HA_{\text{veri}}$ ,  $A^-_{\text{veri}}$ ) kui tasakaal kahe lahuse vahel on püstitunud.



## Vetikad vähi vastu (12p)

1	2	3	4	5	6	Kokku

Perekonna *Laurencia* punavetikad toodavad teadaolevalt erinevaid bioaktiivseid ühendeid. *Laurencia cartilaginea* ekstraktide skriining viis kahe väga sarnase *chamigraani* avastamisele, mis näitasid vähivastases testis selektiivset ja mõjusat tsütotoksilisust, olles eriti aktiivne käärsõole vähi vastu. Järgnevalt on esitatud *chamigraanide* klassi ühendi *majusculooni* totaalsünteesi katse.

Ühendi A NMR spekter:

*Vihjed:*  $^1\text{H}$  NMR signaal 0,9 ppm juures kaob kui lisada pisut  $\text{CD}_3\text{OD}$ .  
 $^1\text{H}$  NMR piikide pindalade suhted on 1:1:2:2:3:1  
 Ühendi A molaarmass on 86,07.  
**D'** on reaktsiooni kõrvalprodukt.

1. Kirjutage ühendite A – E struktuurvalemid.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>D'</b>	<b>E</b>		

2. Andke reaktsioonitingimused ja reagentid, mis on vajalikud etapi F sooritamiseks.

--

*Vihjed:* **G** on neutraalne vaheühend, mis moodustub  $\alpha$ -elimineerumise reaktsiooni käigus. Ta sisaldab süsinikuaatomit, millel on ainult kuus valentselektroni. KHMDS on tugev ja steeriliselt takistatud alus.

3 Kirjutage vaheühendi **G** ja ühendite **I** ja **J** struktuurvalemid.

<b>G</b>	<b>I</b>	<b>J</b>

4 Määrake, kas lõppprodukt on kiraalne või akiraalne. Kui ta on kiraalne, siis kirjutage selle ühe stereoisomeeri struktuur ja tähistage kõikide stereogeensete tsentrite absoluutkonfiguratsioonid.

5 Kirjutage ühendi **H** võimalike stereoisomeeride arv.

8

6 Esitage **G** moodustumise ja **I**→**J** muundumise oletatavad mehhanismid.

**G** moodustumine:

**I**→**J**