

31. rahvusvaheline keemiaolümpiaad

4. – 11. juuli 1999

Tai, Bangkok

Teoreetiline voor

Probleem 1

A osa

Ühend **Q** (molaarmass 122.0 g/mol) koosneb süsinikust, vesinikus ja hapnikust.

CO₂(gaas), H₂O (vedel) standardsed tekkeenalpiad on vastavalt –393,51 ja –285,83 kJ/mol.

Gaasikonstandi *R* väärtus on 8,314 JK⁻¹mol⁻¹. Aatommassid: H = 1.0; C = 12.0; O = 16.0

0,6000 g ühendit **Q** põletati kalorimeetriselises pommis, kus oli hapniku liig. Kalorimeetris oli esialgu 710.0 g vett, mille temperatuur oli 25.000 °C. Reaktsiooni lõppedes oli temperatuur 27.250 °C ning pommis moodustus 1,5144 g CO₂ (gaas) ja 0.2656 g H₂O (vedel).

1-1. Määrake ühendi **Q** molekulivalem ja kirjutage ühendi **Q** tasakaalustatud reaktsioonivõrrand koos agregaatolekutega.

Vee erisoojusmahtuvus on 4,184 Jg⁻¹K⁻¹ ja reaktsiooni siseenergiamuut (ΔU^0) on –3079 kJ/mol.

1-2. Arvutage kalorimeetriselise pommi soojusmahtuvus (väärtus ilma kalorimeetri veeta).

1-3. Arvutada ühendi **Q** standardne tekkeenalpia (ΔH_f°).

B osa

Alljärgnevas tabelis toodud andmed peegeldavad ühendi **Q** jaotust benseenis ja vees θ C juures, C_B ja C_W on vastavalt ühendi **Q** osakeste tasakaalulised kontsentratsioonid benseeni ja vee kihis:

Oletage, et benseenis on ainult üht liiki ühendi Q osakesi sõltumata temperatuurist ja kontsentratsioonist.

Kontsentratsioon (mol/l)	
C_B	C_W
0.0118	0.00281
0.0478	0.00566
0.0981	0.00812
0.156	0.0102

1-4. Näidake kas ühend **Q** on benseenis monomeerina või dimeerina, eeldades et ühend **Q** on vees monomeerina.

Ideaalselt lahjendatud lahuses väljendub külmumistemperatuuri langus võrrandiga:

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 \cdot X_s}{\Delta H_f}$$

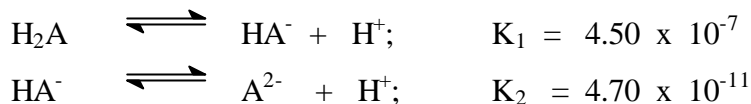
kus T_f ja T_f^0 on vastavalt lahuse ja lahusti külmumistemperatuur. ΔH_f on lahusti sulamissoojus ja X_s on lahustunud aine moolosa. Benseeni molaarmass on 78.0 g/mol. 1 atm korral külmub puhas benseen 5.40°C juures. Benseeni sulamissoojus on 9.89 kJ/mol.

- 1-5. Arvutage 0.244 g ühendit Q 5.85 g benseenis sialdava lahuse sulamistemperatuur 1 atm juures.

Probleem 2

A osa

Kaheprootonilise happe H_2A dissotsiatsiooni reaktsioonid on järgmised :



20.00 mL lahust, mis sisaldab Na_2A ja $NaHA$ tiitriti 0.300 M vesinikkloriidhappega. Tiitrimise käiku jälgiti klaaselektroodiga varustatud pH-meetriga. Tiitrimiskõvera kaks punkti on järgmised :

<u>lisatud HCl ml</u>	<u>pH</u>
1.00	10.33
10.00	8.34

- 2-1. Millised osakesed reageerivad esmalt ja milline on produkt 1.00 ml HCl lisamisel?
- 2-2. Milline kogus produkti (mmol) moodustus punktis (2-1)?
- 2-3. Kirjutage punktis 2-1. moodustunud produkti peamine tasakaal kui see produkt reageerib lahustiga.
- 2-4. Milline oli Na_2A ja $NaHA$ esialgne sisaldus?
- 2-5. Arvutage teise ekvivalentpunkti saavutamiseks vajalik kogu HCl ruumala.

B osa

Lahused I, II ja III sisaldavad pH-indikaatorit HIn ($K_{In} = 4.19 \times 10^{-4}$) ja teisi reagente nii nagu on näidatud tabelis. Lahuste neeldumise väärtused 400 nm juures, mis on mõõdetud sama küvetiga on samuti toodud tabelis. $K_a(CH_3COOH) = 1.75 \times 10^{-5}$.

Tabel:

	Lahus	Lahus II	Lahus III
Indikaatori HIn üld-kontsentratsioon	1.00×10^{-5} M	1.00×10^{-5} M	1.00×10^{-5} M
Teised reagentid	1.00 M HCl	0.100 M NaOH	1.00 M CH_3COOH
Neeldumine 400 nm juures	0.000	0.300	?

- 2-6. Arvutada lahuse III neeldumine 400 nm juures.
- 2-7. Millised keemilised osakesed peale H_2O , H^+ ja OH^- esinevad lahuses kui segada lahuseid II ja III ruumalalises vahekorras 1:1?
- 2-8. Milline on punktis (2-7) saadud lahuse neeldumine 400 nm juures?
- 2-9. Milline on punktis (2-7) saadud lahuse läbilaskvus 400 nm juures?

Probleem 3

Üks looduslikult esinev radioaktiivse lagunemise jada algab $^{232}_{90}\text{Th}$ ja lõpeb stabiilse $^{208}_{82}\text{Pb}$.

- 3-1. Mitu beeta (β^{-1}) lagunemist on selles jadas? Näidake seda arvutustega.
- 3-2. Kui palju energiat MeV vabaneb kogu selles jadas?
- 3-3. Arvutage energia tekke kiirus (võimsus) vattides ($1\text{W} = 1\text{J s}^{-1}$) mis toodetakse 1.00 kilogrammi ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.40 \times 10^{10}$ aastat) poolt.
- 3-4. ^{228}Th on tooriumi jada liige. Milline ruumala heeliumi (cm^3) 0°C ja 1 atm juures tekib kui 1.00 gram ^{228}Th ($t_{1/2} = 1.91$ aastat) hoitakse konteineris 20.0 aastat. Kõigi ülejäänud vaheühendite poolestusajad on võrreldes ^{228}Th poolestusajaga väikesed.
- 3-5. Leiti, et üks tooriumi jada liige sisaldab pärast eraldamist 1.50×10^{10} aatomit nukliidi ja lagunes kiirusega 3440 lagunemist minutis. Mitu aastat on selle nukliidi lagunemise poolestusaeg?

Vajalikud aatomi massid on:

$$^4_2\text{He} = 4.00260 \text{ u}, \quad ^{208}_{82}\text{Pb} = 207.97664 \text{ u}, \quad ^{232}_{90}\text{Th} = 232.03805 \text{ u}; \text{ ja}$$

$$1\text{u} = 931.5 \text{ MeV}$$

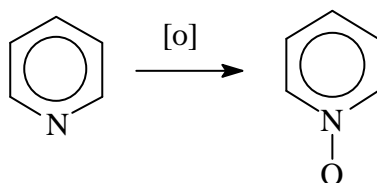
$$1\text{MeV} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ J}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ideaalse gaasi molaarruumala on 0°C ja 1 atm juures 22.4 l/mol.

Probleem 4

Ligand **L** võib moodustada komplekse paljude üleminekumetallidega. Ligand **L** sünteesitakse bipüridiini, jää-äädikhappe ja vesinikperoksiidi segu kuumutamisel $70\text{-}80^\circ\text{C}$ juures 3 tunni jooksul. Selle sünteesi lõppsaadus **L**, kristallub peente nõeljate kristallidena ja tema molekulmass on 188 g/mol. Analoogiline reaktsioon püridiiniga on järgmine;



Ligandi **L** kompleksid Fe ja Cr omavad valemit $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**A**) ja $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**). Nende elemendianalüüs ja füüsikalised omadused on antud tabelis 4a ja 4b. Nende värvuste sõltuvus lainepikkusest on antud tabelis 4c.

Table 4a Elemendianalüüs.

Kompleks	Elemendianalüüs, (massi%)
A	Fe 5.740, C 37.030, H 3.090, Cl 10.940, N 8.640
B	Cr 8.440, C 38.930, H 2.920, Cl 17.250, N 9.080

Kasutage järgmisi andmeid:

Aatomnumber : Cr = 24, Fe = 26

Aatommassid : H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

Tabel 4b Füüsikalised omadused

Kompleks	Magnetmoment, μ (B.M.)	Värvus
A	6.13	Kollane
B	Pole mõõdetud	Purpur

Tabel 4c Lainepikkuse sõltuvus värvusest.

Lainepikkus (nm) ja neeldunud värvus	Täiendvärvus
400 (violett)	Kollakasroheline
450 (sinine)	kollane
490 (sinakasroheline)	oranž
500 (roheline)	punane
570 (kollakasroheline)	violett
580 (kollane)	sinine
600 (oranž)	sinakasroheline
650 (punane)	roheline

- 4-1. Kirjutage ligandi **L** molekulvalem.
- 4-2. Ligand **L** on bidentaalne kompleksimoodustav ligand. Joonistage kasutatud bipüridiini struktuur. Joonistage samuti **L** struktuur.
- 4-3. Kas ligand **L** omab laengut st netolaengut?
- 4-4. Joonistage struktuur kui üks **L** molekul seostub metalli iooniga (M).
- 4-5. Määrake **A** empiiriline valem Tabeli 4a andmete põhjal. Millised on m ja n väärtused ühendis $FeL_m(ClO_4)_n \cdot 3H_2O$? Kirjutage **A** täielik valem, kasutades harilikku IUPAC tähistust. Milline on katiooni ja aniooni suhe kui **A** lahustub vees?
- 4-6. Milline on Fe oksüdatsiooniaste **A**-s? Mitu d-elektroni on rauaioonil kompleksis? Kirjutage kõrgema ja madalama spini konfiguratsioonid, mis võivad selles kompleksis eksisteerida. Milline konfiguratsioon on õige, kas kõrgem või madalam? Millega te saate kõige paremini oma vastust põhjendada?
- 4-7. Hinnake ühendi **A** λ_{max} väärtust (nm) Tabel 4c andmete põhjal.
- 4-8. Ühendi **B** detailne analüüs näitab, et see sisaldab Cr^{3+} iooni. Arvutage selle ühendi 'spin-only' magnetmoment.
- 4-9. Ühend **B** on 1:1 tüüpi elektrolüüt. Määrake ühendi **B** empiiriline valem ja x , y , z väärtused $CrL_xCl_y(ClO_4)_z \cdot H_2O$ -s.

Probleem 5

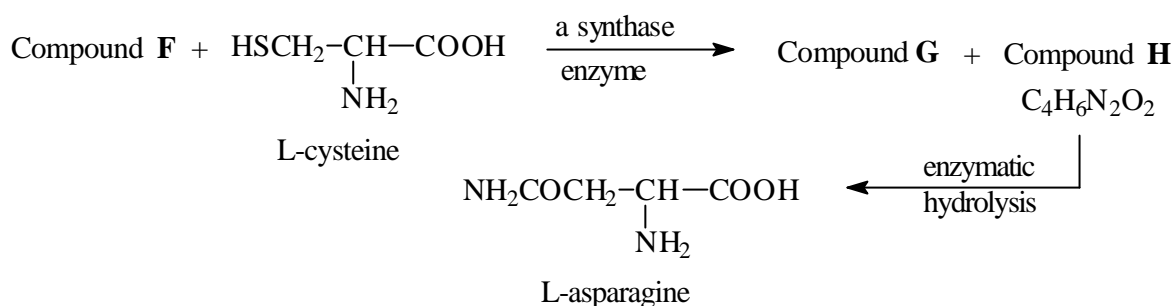
Glükosiid **A** ($C_{20}H_{27}NO_{11}$), mis esineb *Rosaceae* seemnetes annab negatiivse testi Benedicti (Fehlingi) lahusega. **A** ensümaatilise hüdrolyüüsi annab (-)**B**, C_8H_7NO ja **C**, $C_{12}H_{22}O_{11}$, kuid täielik happeline hüdrolyüs annab orgaanilised produktid (+) **D**, $C_6H_{12}O_6$ ja (-) **E** $C_8H_8O_3$.

C omab β -glükosiidset sidet ja annab positiivse testi Benedicti (Fehlingi) lahusega. **C** metüleerimine $\text{MeI}/\text{Ag}_2\text{O}$ -ga annab $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$, mis annab pärast happelist hüdrolyüüsi 2,3,4-tri-O-metüül-D-glükopüraanoosi ja 2,3,4,6-tetra-O-metüül-D-glükopüraanoosi.

(\pm)**B** võib valmistada bensaldehüüdist ja NaHSO_3 ja järgneval reaktsioonil NaCN -ga. **B** happeline hüdrolyüüs annab (\pm)**E**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

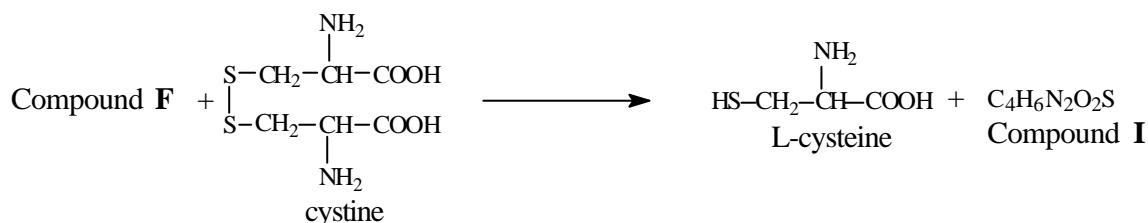
5-1. Kirjutage **A–D** stereokeerilised struktuurid Haworthi projektsioonidena väljaarvatud **B**.

Glükosiid **A** peetakse toksiliseks ja see arvatakse olevat põhjustatud äärmiselt toksilisest ühendist **F**, mis vabaneb hüdrolyüütilistes tingimustes. Ühendi **F** mürgisust taimedes võib kõrvaldada järgmiste reaktsioonidega (stereokeemia pole näidatud).



Compound = ühend

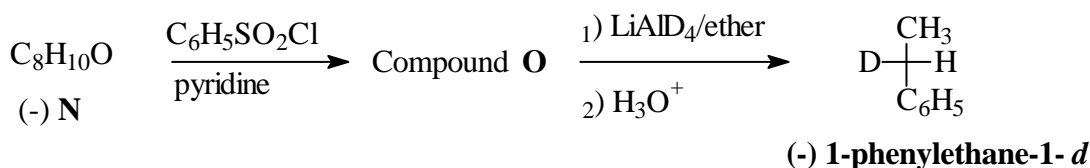
Väikesed kogused ühendit **F** muudetakse inimese organismis mittemürgisteks otsesel reaktsioonil tsüsteiiniga, mis annab L-tsüsteini ja ühendi **I**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, mis viiakse organismist välja uriiniga (stereokeemiat pole näidatud).



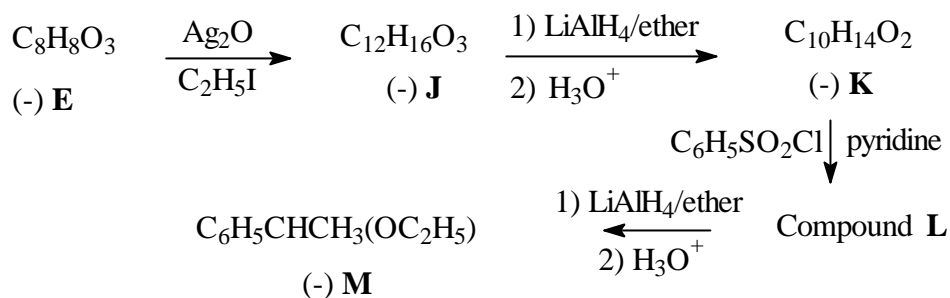
Ühend **I** ei oma infrapunases spektris neeldumist $2150\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ piirkonnas, kuid neeldumise maksimum on 1640 cm^{-1} juures.

5-2. Kirjutage ühendite **F** ja **G** molekuli valem ja ühendite **H** ja **I** struktuurvalem, näidates ära ühendi **H** stereokeemia (Struktuuri identifitseerimist abistab Tabel 5-1).

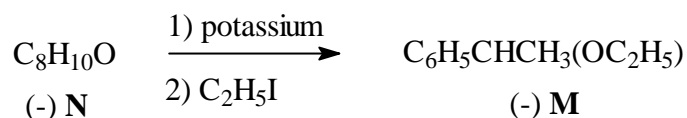
(-) **1-fenüületaan-1-d**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$ võib valmistada optiliselt aktiivse vormina ja selle optiline pööre on suhteliselt kõrge väärtusega $[\alpha]_{\text{D}} -0.6$.



(-) **1-fenüületaan-1-d** absoluutne konfiguratsioon tuleneb (-)E-st vastavalt järgmistele reaktsioonidele:



Ühendit (-)M võib valmistada ühendist N järgmise reaktsiooni abil:



Potassium = kaalium

5-3. Tuletage (-) E absoluutne konfiguratsioon ja kõikide vaheühendite (**J-O**) struktuur koos konfiguratsiooniga, näidates ära õige R,S konfiguratsiooni nagu näidatud vastustelehel.

5-4. Valige ühendi O ülemineku mehhanism ühendiks 1-fenüületaan-1-d.

Tabel 5.1 Infrapunase neeldumise karakteristikud

Valentsvõnkumiste piirkond (cm ⁻¹)		Valentsvõnkumiste piirkond (cm ⁻¹)	
C-H (alkaan)	2850-2960	O-H (vaba alkohol)	3400-3600
C-H (alkeen)	3020-3100	O-H (H-sidemega seotud alkohol)	3300-3500
C=C	1650-1670	O-H (hape)	2500-3100
C-H (alküün)	3300	C-O	1030-1150
C _p C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3550
C-H (aromatika)	3030	C-N	1030, 1230
C=C (aromatika)	1500-1600	C=N	1600-1700
C-H (aldehüüd)	2700-2775, 2820-2900	C _p N	2210-2260
C=O	1670-1780		

Problem 6

Peptiid **A** molekulmass on 1007. Täielik happeline hüdrolüüs annab järgmised aminohapped ekvimolaarsetes hulkades: Asp, Cystine, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro, ja Tyr (vaata Tabel 1). **A** oksüdeerimine HCO₂OH-ga annab ainult ühendi **B**, mis sisaldab kaht tsüsteiinhappe jääki (**Cya**, **on** tsüsteiini derivaat, milles tiolrühm on oksüdeeritud sulfoonhappeks).

6-1. Mitu sulfoonhappe rühma moodustub disulfiidsideme oksüdeerumisel?

B osaline hüdrolüüs annab mitu di- ja tri-peptiidi (B1-B6). Iga hüdrolüüsi produkti järjestus on määratud järgmisel teel.

N-terminaalne aminohape identifitseeritakse peptiidi töötlemisel 2,4-dinitrofluorobenseeniga (DNFB), mis annab DNP-peptiidi. Pärast täielikku

DNP-peptiidi happelist hüdrolüüsi saadakse DNP-aminohape, mida võib kergesti identifitseerida võrdlemisel standard-DNP-aminohapetega.

- 6-2. B1, Töötlemisel DNFB-ga ja järgneval happelisel hüdrolüüsil saadakse produktina DNP-Asp. Sellest järeldub, et B1 sisaldab terminaalset aminohappena aspargiinhapet. Kirjutage **täielik** DNP-Asp struktuur tema isoelektrilises punktis (Stereokeemia pole nõutud).

Järgmisena, C-terminaalset aminohappeid identifitseeritakse peptiidi töötlemisel hüdrasiiniga 100 °C juures, mis lagundab kõik peptiidsidemed ja jätab alles C-terminaalset karboksüülrühmad.

Sel teel saab identifitseerida N- ja C-terminaalset aminohappeid ja määrata täieliku B1-B6 järjestuse nagu järgnevalt näidatud:

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

B hüdrolüüs ensüümiga *Bacillus subtilis*est annab järgmise koostisega B7-B9:

B7	Gly-NH ₂ (Glütsiinamiid)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

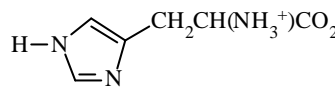
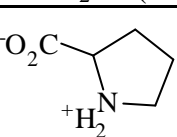
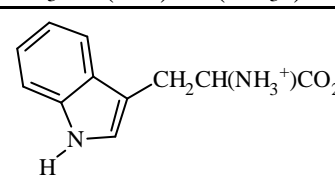
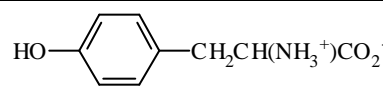
- 6-3. Kirjutage B8 järjestus, kui B8 töötlemisel DNFB-ga ja järgneval täielikul happelisel hüdrolüüsil saadakse DNP-Cya.
- 6-4. Kirjutage B9 järjestus kui B9 N- ja C-terminaalset aminohapped identifitseeriti vastavalt Asp ja Leu-na.
- 6-5. Kirjutage **A** täielik struktuur kasutades Tabelis 1 toodud lühendeid, näidates ära disulfiidse sideme asukoha.

Siiski on **A** arvatud molekulmass, mis põhineb ülaltoodud järjestusel eksperimentaalsest väärtusest kahe ühiku võrra kõrgem. **A** täielikul happelisel hüdrolüüsil moodustunud segu hoolikalt uurimisel avastati, et lisaks esialgselt leitud aminohapetele moodustus veel 3 molekviivalenti ammoniaaki.

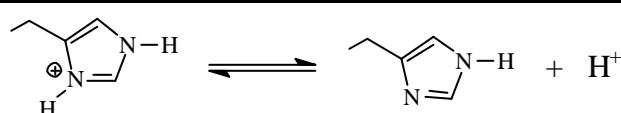
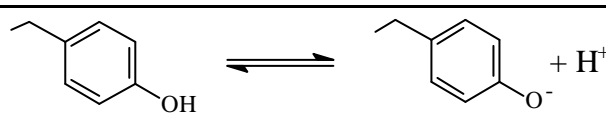
- 6-6. Tuletage revideeritud **A** struktuur ja tõmmake ring ümber kohale(kohtadele) struktuuris, et näidata ära kõik võimalikud ammoniaagi allikad.
- 6-7. Kasutades Tabeli 2 andmeid, arvutage **A** isoelektriline punkt.

Tabel 1: Levinud aminohapete valemid ja sümbolid nende isoelektrilises punktis

Nimetus	Valem	Kolmetäheline sümbol
Alanine	CH ₃ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Ala
Arginine	H ₂ NC(=NH)NH(CH ₂) ₃ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Arg
Asparagine	H ₂ NCOCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Asn
Aspartic Acid	HO ₂ CCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Asp

Cysteine	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Cys
Cystine	$[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-]_2$	-
Glutamic Acid	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Glu
Glutamine	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Gln
Glycine	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$	Gly
Histidine		His
Isoleucine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ile
Leucine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Leu
Lysine	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys
Methionine	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Met
Phenylalanine	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Phe
Proline		Pro
Serine	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
Threonine	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Tryptophan		Trp
Tyrosine		Tyr
Valine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val

Tabel 2: Mõnede tähtsamate aminohapete rühmade pK_a väärtused

Rühm	Tasakaal	pK _a
Terminaalne karboksüül	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	3.1
Asp /või Glu külghela karboksüül	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	4.4
His kõrvalahelas		6.5
Terminaalne amino	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	8.0
Cys kõrvalahelas	$-\text{SH} \rightleftharpoons -\text{S}^- + \text{H}^+$	8.5
Tyr kõrvalahelas		10.0
Lys kõrvalahela amino	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	10.0
Arg kõrvalahelas	$-\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH}_2^+ \rightleftharpoons -\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH} + \text{H}^+$	12.0