

32. Rahvusvaheline keemiaolümpiaad

Kopenhaagen

Neljapäeval, 6. juulil 2000

TEORIAVOOR

TÄHELEPANU!

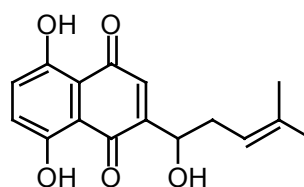
- Kirjutage iga probleemi esimese lehe ülemisse nurka oma nimi ja kood. Sama probleemi järgnevatele lehtedele kirjutage oma kood.
- Teil on aega 5 tundi kõikide probleemide lahendamiseks ja kandmiseks vastuste lehele. Signaali **STOP** järel peate kohe oma töö lõpetama. Kui sellest on möödunud kolm minutit ja te ei ole tööd ära andnud, siis saate kogu teooria vooru eest 0 punkti.
- Kõik tulemused tuleb kanda vastustelehe vastavatesse kastidesse. Mujale kirjutatud andmeid ei arvestata. Ärge kirjutage pöördlehti. Täiendavaid lehti või asenduslehti saate juhendajalt.
- Kui olete töö lõpetanud, siis asetage kõik lehed ümbrikusse ja kleepige see kinni. Arvesse lähevad ainult ümbrikus olevad lehed.
- Kinnikleebitud ümbriku äraandmise kohta saate te tõendi. Ärge lahkuge ruumist enne kui selleks on antud luba.
- Kasutage ainult teile antud sullepead ja arvutit.
- Teile antakse elementide perioodiline tabel (Merck).
- Teooria vooru ülesanded ja vastustelehed on antud leheküljel.

Teil on õigus paluda ametlikku inglisekeelset versiooni.

Haavuravivate omadustega ühendite süntees



Shikoniin on punase värvusega ühend, mida leidub taime *Lithospermum erythrorhizon* juurtes. See taim kasvab Aasias. Selle taime juurte ekstrakti on rahvameditsiinis sajandeid kasutatud ja seda kasutatakse ka tänapäeval haavuparandava salvina.



Shikonin

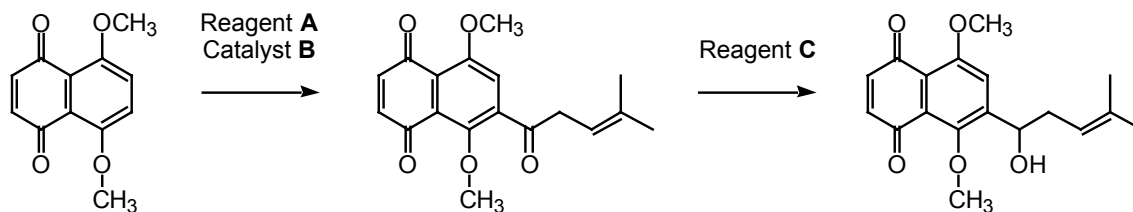
1-1 Mitu võimalikku stereoisomeeri on Shikoniinil?

1-2 Kas kõikidel Shikoniini stereoisomeeridel on sama sulamistäpp.

Tehke X vastavasse kasti.

Jah	Ei
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Järgnev on osa Shikoniini sünteesiteest:



1-3 Kirjutage reagenti A struktuurvalem.

1-4 Näidake milline on reagenti A korrektne IUPAC'i nimi (märgi X vastavasse kasti).

- | | | |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 2-Methyl-2-pentenoic chloride | 2-metüül-2-penteenhape kloriid | <input type="checkbox"/> |
| 1-Chloro-4-methyl-3-pentene | 1-kloro-4-metüül-3-penteen | <input type="checkbox"/> |
| 4-Methyl-3-pentenoic chloride | 4-metüül-3-penteenhape kloriid | <input type="checkbox"/> |
| 4-Methyl-3-pentene-1-ol | 4-metüül-3-penteen-1-ool | <input type="checkbox"/> |

Sild Taani ja Rootsi vahel

1. juulil 2000, avati ametlikult kombineeritud ühendus - tunnel ja sild – Taani ja Rootsi vahel. See koosneb Kopenhagenist algavast tunnelist tehissaarele ja sillast, mis ühendab saart Malmöga Rootsis. Peamised kasutatud ehitusmaterjalid on betoon ja teras. Käesolev ülesanne käsitleb keemilisi reaktsioone, mis on seotud nende materjalide moodustumise ja lagunemisega.

Betooni valmistatakse tsemendist, veest, liivast ja väikestest kividest. Tsement koosneb peamiselt kaltsiumisilikaadist ja kaltsiumalumiinadist, mis moodustub savi ja lubjakivi kuumutamisel ja jahvatamisel. Tsemendi valmistamise viimase astmena lisatakse väike kogus kipsi, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et soodustada järgnevat betooni kõvenemist. Kõrgendatud temperatuuride kasutamisel lõppstaadiumis võib tekkida alljärgneva reaktsiooni kohaselt mittesoovitud hemihüdraat, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:



Järgnevaid termodünaamilisi andmeid kasutage temperatuuril 25°C ja standardrõhul 1,00 bar

Ühend	$H_f/(\text{kJ mol}^{-1}) \Delta H_f$	$S^\circ/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{t})$	-2021.0	194.0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{t})$	-1575.0	130.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.6

Gaasi konstant: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$.

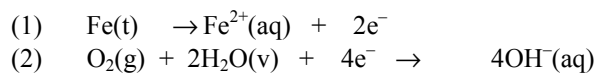
2-1 Arvutage ΔH° (kJ-des) 1.00 kg $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{t})$ üleminekul $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{t})$ -ks. Kas see reaktsioon on ekso- või endotermiline?

Tähista X-ga.: Endotermiline Eksotermiline

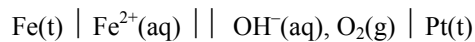
2-2 Arvutage vee tasakaaluline aururõhk (baarides) 25 °C juures suletud anumas, mis sisaldab $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{t})$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{t})$ ja $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

2-3 Arvutage süsteemi (mis on kirjeldatud ülesandes 2-2) temperatuur, mille juures vee tasakaaluline aururõhk on 1.00 bar. Eeldage, et ΔH ja ΔS ei sõltu temperatuurist.

Metallide korrosioon on seotud nende elektrokeemiliste reaktsioonidega. See leiab samuti aset rooste moodustumisel raua pinnal, kus tavaliselt esmased elektrodireaktsioonid on järgmised:



Konstrueeriti galvaanielement, milles need elektrodireaktsioonid toimuvad. Temperatuur on 25 °C. Galvaanielemendi skeem on järgmine:



Elektroodide standardpotentsiaalid (25 °C juures) on järgmised:



Nernsti võrrandi koefitsient on: $R T \ln 10 / F = 0.05916$ volt (25 °C juures)
Faraday konstant: $F = 96485$ C mol⁻¹

2-4 Arvutage selle elemendi standardne elektromotoorne jõud, E , 25 °C juures.

2-5 Kirjutage elemendi tühjakslaadimisel standardtingimustes toimuva summaarse reaktsiooni võrrand.

2-6 Arvutage elemendi summaarse reaktsiooni tasakaalukonstant 25 °C juures.

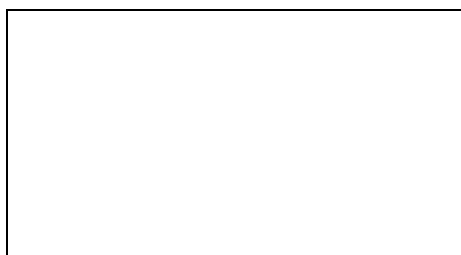
2-7 Ülaltoodud summaarsel reaktsioonil lasti standardtingimustel ja konstantse voolu juures (0.12 A) toimuda 24 tunni vältel. Arvutage Fe mass, mis 24 tunni jooksul muutus Fe²⁺-ks. Eeldatakse, et hapnikku ja vett on liias.

2-8 Arvutage elemendi E 25 °C juures järgmiste tingimuste korral:
[Fe²⁺] = 0.015 M, $p_{\text{parempoolses elktroodiruumis}} = 9.00$, $p(\text{O}_2) = 0.700$ bar.

Bioanorgaaniline keemia

Cis-Diammiindikloroplatina(II) on ruuttasapinnaline (square planar) kompleks, mis on tähtis ravim teatud vähiliikide ravis.

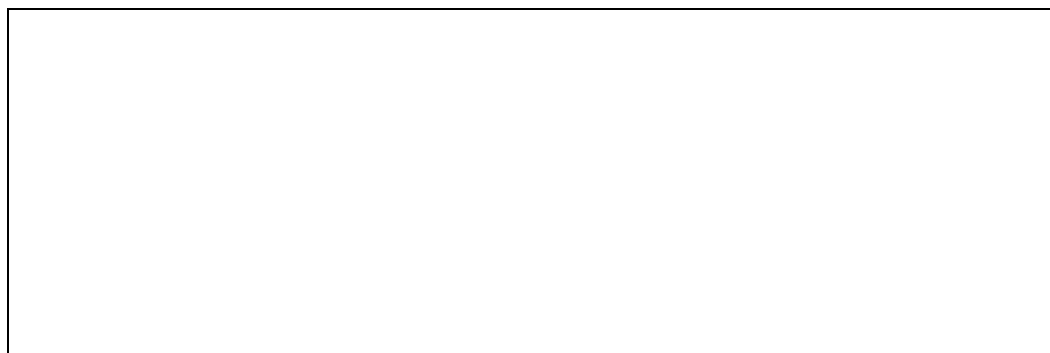
- 3-1 Joonistage *cis*- ja *trans*-diammiindikloroplatina(II) komplekside struktuur ja märkige milline nendest on *cis*- ja milline on *trans*-isomeer.



Mitmetel ioonilistel ühenditel on samuti empiiriline valem $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

- 3-2 Joonistage molekulivalemid kõikide võimalike iooniliste ühendite jaoks, kus iga ühend rahuldab järgmisi tingimusi:

- 1) empiiriline valem $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$,
- 2) anioon ja kation on diskreetne, monomeerne ruuttasapinnaline platina(II) kompleks,
- 3) sisaldab ainult üht tüüpi katioone ja üht tüüpi anioone. Vastus peab selgelt näitama iga üksiku platina(II) kompleksiosakese koostist igas ühendis.



- 3-3 Mitu 5d elektroni on platina(II) ioonil?



Valents d-orbitaalide energia lõhenemise diagrammi ruuttasapinnalise kompleksi korral võib vaadelda saaduna oktaeedrilisest kompleksist, milles metall-ligandi vastasmõju kaob kahe ligandi koordinatsiooni tõttu piki z-telge. Samas sidemed nelja järelejäänud ligandiga (mis koordineeruvad piki x ja y telge) muutuvad tugevamaks.

- 3-4 Milline viiest 5d orbitaalist omab üldjuhul kõrgemat energiat (st oleks nagu täidetud elektronidega) ruuttasapinnalise Pt(II) kompleksi korral?



Serum transferrin (lühendatult: Tf) on monomeerne proteiin, mille peamiseks ülesandeks on inimkehas raud(III) transport. Iga transferrini molekul võib siduda kuni kaks raud(III)iooni astmeliste üldiste sidumiskonstantidega K_1 ja K_2 bioloogilistes tingimustes (kuid 25 °C juures) mis vastavad reaktsioonidele:



Kahte rauda sisaldav proteiinis, $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$, on kaks raud(III) iooni seotud kahte samasugusesse, kuid mitte identsesse kohta ja kaks võimalikku monoraudproteiini, $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$, võib tähistada järgmiselt: $\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}$ ja $\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}$. Nende suhteline sisaldus tasakaaluolekus on määratud konstandiga $K = [\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}][\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}]^{-1} = 5.9$.

3-5 Arvutage kahe konstandi $K_1' = [\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\text{Tf}]^{-1}$ ja $K_1'' = [\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\text{Tf}]^{-1}$ väärtused, mis vastavalt vastavad transferrini mõlema monoraud-vormi moodustumisele.

3-6 Arvutage kahe konstandi $K_2' = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}]^{-1}$ ja $K_2'' = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1}$ väärtused, vastavalt, mis vastavad diraud-transferrini moodustumisele mõlemast monoraud-vormist.

Raud (III) ioon on igas sidumiskohas ümbritsetud erinevate ligandide kuue doonoraatomiga. Seega, on karbonaataniooni kaks hapnikuaatomit koordineeritud metallile ja järgnevad, proteiini primaarstruktuurist pärinevad aminohappe kõrvalahelad koordineeruvad samuti raud(III) iooni juurde, igaüks ühe potentsiaalse doonoraatomiga: üks aspartaat, üks histidiin ja kaks türosiinijääki.

3-7 Milline on hapniku doonoraatomite koguarv, mis ümbritsevad 6-koordinaatset raud(III) iooni transferrinis?

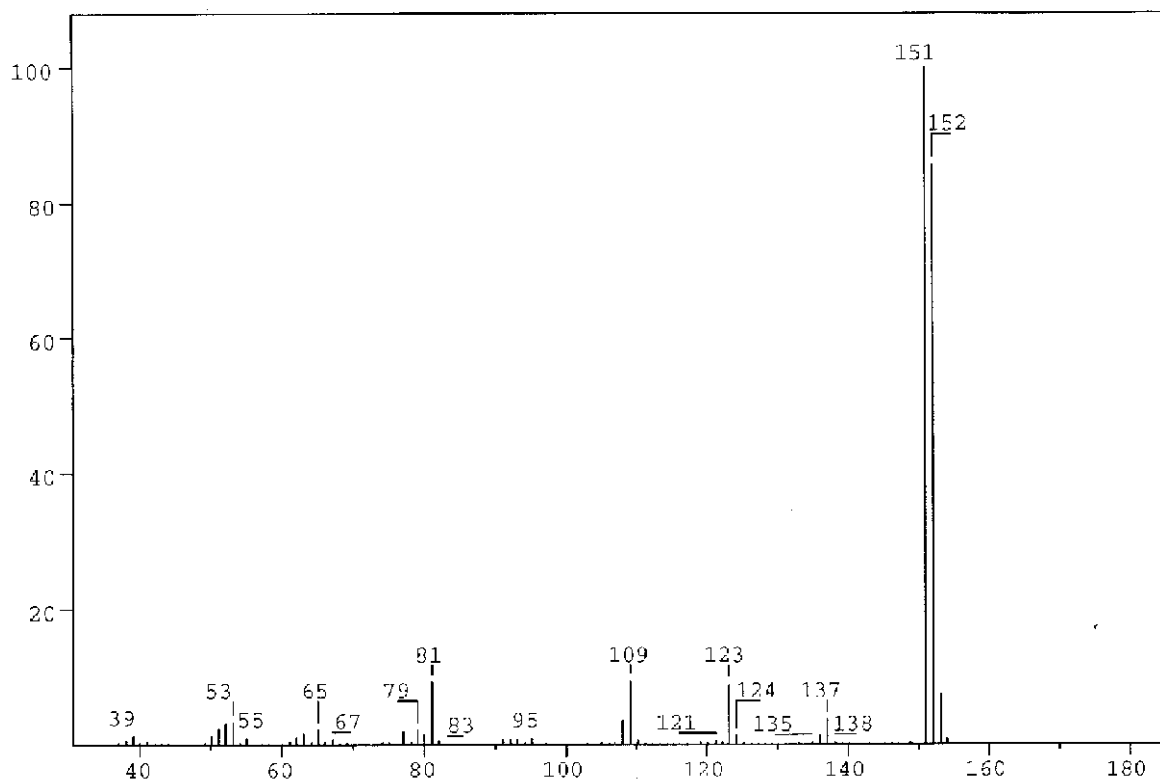
--

Looduslikult esinev ühend

Looduslikult esineval ühendil A, mis sisaldab ainult C, H ja O on järgmine elementide massiprotsendiline sisaldus,

C: 63.2 %, H: 5.3%, O: 31.5%.

4-1 Tuletage ühendi A empiiriline valem.



Joonis 1

Joonisel 1 on toodud ühendi A massispekter.

4-2 Milline on ühendi A molekuli valem?

Ühendi A lahust eetris loksutatakse NaOH vesilahusega. Pärast seda ühendit A eetrifaasi ei jää.
Ühendi A teist eetrilahust loksutatakse NaHCO₃ vesilahusega. A jääb eetrifaasi.

4-3 Millisesse järgnevasse ühenditeklassi A kuulub vastavalt nendele eksperimentidele? Tähista õige vastus X.

alkohol fenool aldehüüd ketoon
 hape ester eeter

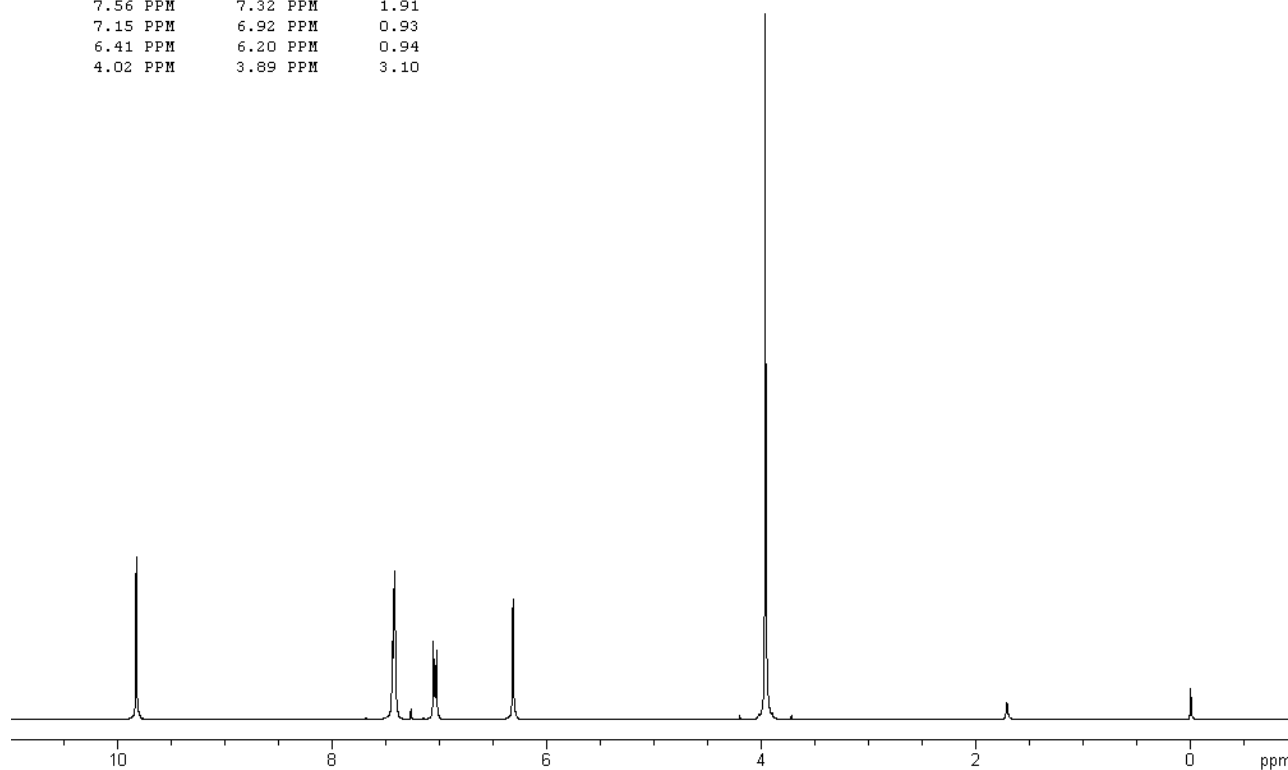
Ühend annab hõbepeegli reaktsiooni Tollensi reagentiga ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$).

4-4 Millise järgneva funktsionaalrühma olemasolule ühendis A see viitab? Märki X-ga.

Hüdroksü-rühm alkoholis Hüdroksü-rühm fenoolis
 Karbonüül-rühm aldehüüdis Karbonüül-rühm ketoonis
 Karboksüülrühm ester-rühm
 Alkoksü-rühm eetris

Table of Integrals

FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10



Joonis 2a

Sama signaal nihkub lahjendamisel madalamate ppm väärtuste poole kui lahjendada CDCl_3 -ga.

4-6 Millisele järgnevale protsessile see viitab?
Näita õiged vastused (rohkem kui üks).

- | | |
|--------------------------------|--------------------------|
| Vesiniksideme tugevnemine | <input type="checkbox"/> |
| Vesiniksideme nõrgenemine | <input type="checkbox"/> |
| Molekulidevaheline vesinikside | <input type="checkbox"/> |
| Molekulisisene vesinikside | <input type="checkbox"/> |
| Vesiniksideme puudumine | <input type="checkbox"/> |

4-7 Joonistage ühendi A neli võimalikku struktuurvalem, mis põhinevad ülaltoodud informatsioonil.

--	--	--	--

4-8 Joonistage fragmentide struktuurvalemid, mille kadumise järel oleksid vastavad piigid massispektris 137 ja 123 massühiku juures.

--

--

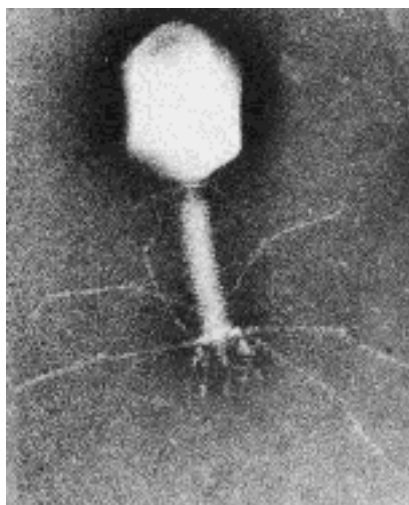
4-9 Kahel isomeeril on madalam pK_a väärtus kui teistel. Kirjutage kahe madalama pK_a väärtusega isomeeri valemid.

--	--

Tabel 1 **^1H Keemilised nihked δ**

Süsinikuga seotud vesinikud		
<i>Metüül</i>	CH ₃ -C- CH ₃ -C=O- CH ₃ -O-R CH ₃ -OCOR	0.9 – 1.6 ppm 2.0 – 2.4 ppm 3.3 – 3.8 ppm 3.7 – 4.0 ppm
<i>Metüleen</i>	CH ₂ -C- CH ₂ -C=O- CH ₂ -OR CH ₂ -OCOR	1.4 – 2.7 ppm 2.2 – 2.9 ppm 3.4 – 4.1 ppm 4.3 – 4.4 ppm
<i>Metiin</i>	CH-	1.5 – 5.0 ppm sõltuvalt asendajast. Üldiselt kõrgemad kui metüüli ja metüleeni korral
<i>Alkeen</i>		4.0 - 7.3 ppm sõltuvalt asendajast
<i>Aldehüüd</i>	R-CHO	9-10 ppm
Hapnikuga seotud vesinikud		
<i>Aloholid</i>	ROH	0.5 -5.0 ppm
<i>Fenoolid</i>	ArOH	4.0 - 7.0 ppm
<i>Karboksüülhapped</i>	RCOOH	10.0 - 13.0 ppm
Valitud spin-spin vastasmõju konstandid		
<i>Alkaanid</i> (vaba pöörlemine)	H-C-C-H vicinaalne	6 - 8 Hz
<i>Alkeenid</i>	trans cis geminal	11 - 18 Hz 6 - 12 Hz 0 - 3 Hz
<i>Aromaatsed ühendid</i>	ortho meta para	6 - 10 Hz 1 - 4 Hz 0 - 2 Hz

Proteiin ja DNA



DNA on ülesehitatud 2'-deoksü-nukleotiididest, mis sisaldavad aluseid: adeniin (A), guaniin (G), tsütosiin (C) ja tümiin (T). 2'-deoksü-nukleotiid-5'-trifosfaatide molaarmassid on toodud tabelis 2:

Tabel 2	
dNTP	Molaarmass (g mol ⁻¹)
dATP	487
dGTP	503
dCTP	464
dTTP	478

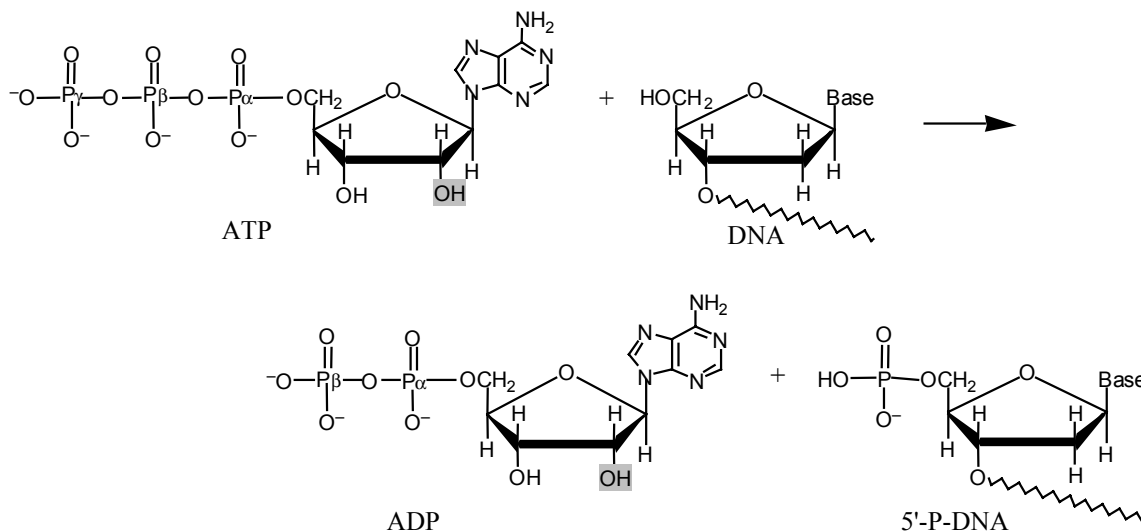
5-1 Arvutage molaarmass kaksikspiraalse DNA fragmendi jaoks, mis koosneb 1000 aluspaarist nelja aluse ühtlase jaotuse korral.

Seda DNA fragmendi võib eraldada ja kloonida kasutades PCR meetodit (polymerase chain reaction), mille puhul termiliselt stabiilne DNA polümeraas-ensüüm kordistab tsüklilises protsessis spetsiifilise DNA osa molekulide arvu. Optimaalsetes tingimustes igas tsüklis kaksikspiraalse DNA arv kahekordistub.

Teostage 30 tsüklit kasutades PCR meetodit, lähtudes ühest kaksikspiraalsest DNA molekulist.

5-2 Arvutage selle eksperimendiga saadud DNA ligikaudne mass.

Bakteri-viirus T4 ensüüm - polinukleotiidkinaas (PNK) katalüüsib terminaalse ATP fosfaadi (γ -ortofosfaat) ülekannet 5'-hüdroksüülterminaalse ribo- ja deoksüribonukleotiididele:



PNK kasutatakse harilikult, et märgistada DNA-d radioaktiivse fosfori isotoobi ^{32}P -ga 5'-otsas kasutades ATP milles γ -P (kõige välimine fosforiaatomitest) on asendatud ^{32}P -ga. ^{32}P hulka ja seega ka märgistatud DNA-d võib mõõta.

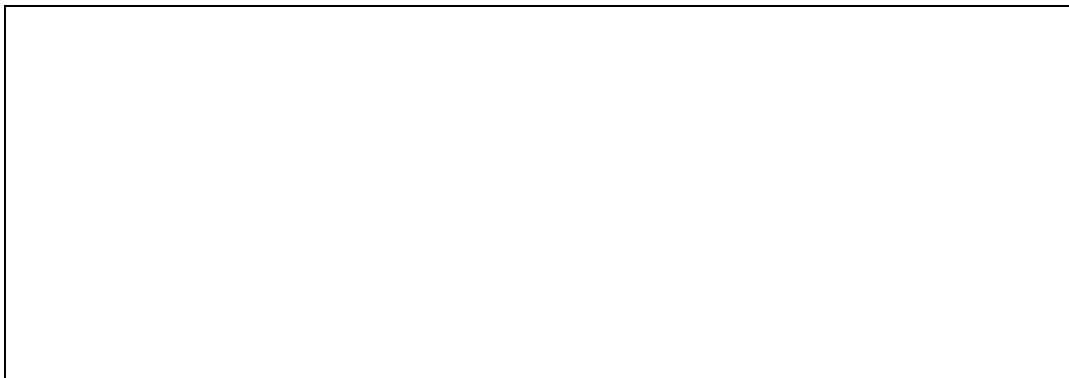
10 μL lahust, mis sisaldab kasikspiraalset DNA-d on märgistatud 100%-liselt $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ -ga PNK abil. 37 päeva tagasi mõõdetud $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ eriaktiivsus oli 10 Ci/mmol või $370 \cdot 10^9$ Bq/mmol. ^{32}P poolestusaeg on 14.2 päeva, ja lagunemisel eralduvad β -osakesed. Märgistatud DNA kiirgab nüüd 40000 β -osakest/s.

5-3 Arvutage DNA lahuse kontsentratsioon.

Eksperimentis kus PNK inkubeeritakse $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ -ga ja monospiraalse (single stranded) DNA-ga, võib reaktsiooni toimumist kontrollida märgistatud DNA eraldamise ja β -osakeste emissiooni mõõtmise teel.

Kasutades selliseid mõõtmisi 1 ml uuritava seguga leiti, et märgistuse ulatus on 9 nmol DNA/min. PNK katalüütiline kiiruskonstant on 0.05 s^{-1} ja molaarmass on 34620 g mol^{-1} .

5-4 Arvutage PNK kontsentratsioon uuritavas segus (mg/ml).



Aromaatsed aminohapped, trüptofaan, türosiin ja fenüülalaniin neelavad UV kiirgust 240 nm ja 300 nm vahemikus.

Proteiinides, mis sisaldavad mitut aromaatsset aminohapet, summaarne molaarne neelduvus aminohappe kohta $\Sigma \epsilon_{\text{aminohape}}$, on ligikaudu võrdne proteiini molaarse neelduvusega, $\epsilon_{\text{proteiin}}$.

Türosiini, trüptofaani ja fenüülalaniini molaarne neelduvus, $\epsilon_{\text{aminohape}}$ 280 nm juures on vastavalt $1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ja $5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. $10 \mu\text{M}$ PNK lahuse neelduvus on 0.644 280 nm juures ja 1.00 cm valguse teepikkuse korral. PNK aminohapete järjestus sisaldab 14 türosiini ja 9 fenüülalaniini.

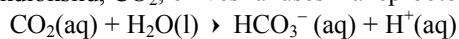
5-5 Arvutage trüptofaani jääkide arv PNK molekulis.



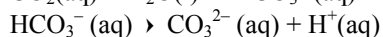
Kare vesi

Taanis koosneb põhjakiht peamiselt lubjakivist. Kontakteerudes süsihappegaasi sisaldava põhjaveega osa kaltsiumkarbonaati lahustub kaltsiumvesinikkarbonaadina. Selle tulemusena on selline põhjavesi kare ja kasutades seda kraaniveena põhjustab kõrge kaltsiumvesinikkarbonaadi sisaldus probleeme, mis on seotud kaltsiumkarbonaadi sadenemisega, näiteks köögi ja vannitoaseadmetes.

Süsinikdioksiid, CO₂, on vesilahuses kaheprootoniline hape, mille pK_a-väärtused 0 °C juures on:



$$pK_{a1} = 6.630$$



$$pK_{a2} = 10.640$$

Kõikide järgnevate probleemide korral võib CO₂ lahustumisest tingitud ruumalamuutused jätta arvestamata. Temperatuuriks võetakse 0 °C.

6-1 Süsinikdioksiidi küllastatud vesilahuse kontsentratsioon süsinikdioksiidi partsiaalrõhul 1.00 bar on 0.0752 M.

Arvutage gaasilise süsinikdioksiidi ruumala, mis võib lahustuda ühes liitris vees nende tingimuste korral.

Gaasikonstant on $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

L

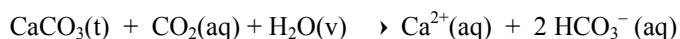
6-2 Arvutage vesinikioonide tasakaaluline kontsentratsioon ja CO₂ tasakaaluline kontsentratsioon lahuses, mis on küllastatud süsinikdioksiidiga selle partsiaalrõhul 1.00 bar.

6-3 Arvutage vesinikioonide tasakaaluline kontsentratsioon süsinikdioksiidiga 1.00 bar partsiaalrõhul küllastatud 0.0100 M naatriumvesinikkarbonaadi vesilahuses.

- 6-4** Arvutage vesinikioonide tasakaaluline kontsentratsioon süsinikdioksiidiga 1.00 bar partsiaalrõhul küllastatud 0.0100 M naatriumkarbonaadi vesilahuses. Vee dissotsiatsiooni mõju võib arvestamata jätta.

- 6-5** Kaltsiumkarbonaadi lahustuvus vees 0 °C juures on 0.0012 g 100 ml vees. Arvutage kaltsiumioonide kontsentratsioon kaltsiumkarbonaadiga küllastatud vees.

Taani kare põhjavesi on moodustunud vee kokkupuutel aluspõhja lubjakiviga, mis reageerib põhjavees lahustunud süsinikdioksiidiga vastavalt tasakaalu võrrandile:



Selle reaktsiooni tasakaalukonstant 0 °C juures on $K=10^{-4.25} \text{ M}^2$.

- 6-6** Arvutage kaltsiumioonide kontsentratsioon vees, mis on tasakaalus kaltsiumkarbonaadiga ja atmosfääriga, kus CO₂ partsiaalrõhk on 1.00 bar.

- 6-7** 0.0150 M kaltsiumhüdroksiidi vesilahus on küllastatud süsinikdioksiidiga selle partsiaalrõhul 1.00 bar. Arvutage kaltsiumioonide kontsentratsioon lahuses, võttes arvesse ülal punktis 6-6 toodud tasakaaluvõrrandit.

- 6-8** Enne küllastamist süsinikdioksiidiga (partiaalarõhul 1.00 bar) lahjendatakse punktis 6-7 mainitud kaltsiumhüdroksiidi lahust veega kahekordse ruumalani. Arvutage kaltsiumioonide kontsentratsioon CO₂-ga küllastamisel saadud lahuses.

- 6-9** Arvutage ülalosaadud andmetest kaltsiumkarbonaadi lahustuvuskorrutis.