

CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN



TEOREETILINE VOOR Ülesanded

**20. JUULI, 2007
MOSKVA, VENEMAA**

Üldised juhised

- Kirjutage oma nimi ja kood igale vastustelehele.
- Teil on ülesannete lahendamiseks aega 5 tundi. Kui te ei lõpeta pärast STOP-signaali koheselt tööd, saate te jooksva ülesande eest null punkti.
- Kirjutage vastused ja arvutused selleks ettenähtud ruutu.
- Kasutage ainult teile antud sulepead ja arvutit.
- Ülesanded on esitatud 18 leheküljel (tiitelleht ja perioodilisustabel kaasa arvatud) ja vastustelehed 22 leheküljel.
- Inglisekeelne versioon on saadaval.
- Te võite minna tualetti kui küsite selleks luba.
- Pange kõik lehed, nii ülesanded kui ka vastustelehed, ümbrikusse ja kleepige kinni.
- Jääge istuma kuni teil lubatakse lahkuda.

Konstandid ja kasulikud valemid

Gaasikonstant	$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Avogadro konstant	$N_A = 6.022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Plancki konstandid	$h = 6.626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ $\hbar = 1.055\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Valguse kiirus	$c = 3.00\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Määramatuse printsiip	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
Kondenseeritud faasi Gibbsi energia rõhul p	$G = pV + \text{const}$
Pindpinevusest tingitud lisarõhk	$\Delta P_{\text{in}} = 2\sigma / r$
Tasakaalukonstandi ja Gibbsi energia vaheline sõltuvus	$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
Gibbsi energia konstantsel temperatuuril	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Keemilise reaktsiooni isoterm	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$ $Q = \frac{\text{product of } c(\text{products})}{\text{product of } c(\text{reactants})}$
Arrheniuse võrrand	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$
Lahuse osmootne rõhk	$p = c RT$
Beer- Lamberti seadus	$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon lc$

$$V(\text{silinder}) = \pi r^2 h$$

$$S(\text{kera}) = 4\pi r^2$$

$$V(\text{kera}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

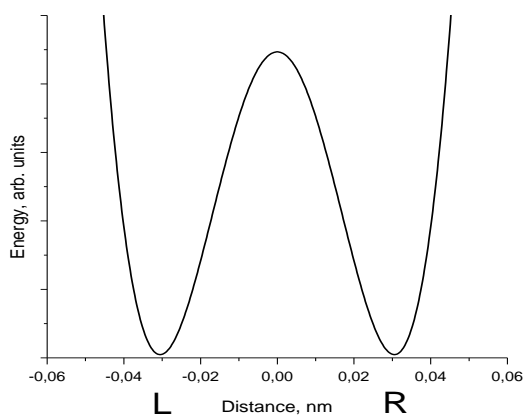
Ülesanne 1. Prootoni tunneleerimine

Prootoni tunneleerimine läbi energia barjääri on tähtis efekt, mis esineb paljudes keerulistes vesiniksidet sisaldavates ainetes (DNA, proteiinid, jne). Propaandiaal (maloonaldehüüd) on üks lihtsamatest molekulidest, milles toimub molekulisine prootoni liikumine.

1.1.1 Joonistage propaandiaali ja kahe tema isomeeri (mis on propaandiaaliga tasakaalus) struktuurvalemid.

1.1.2 Vesilahuses on propaandiaal nõrk hape. Selle tugevus on võrreldav äädikhappe tugevusega. Tähistage happeline vesinikuaatom. Selgitage tema happelisust (valige üks seletus vastustehehel).

Alltoodud graafikul on näidatud molekulisine prootoni liikumise energiaprofiil (energia sõltuvus prootoni liikumise kaugusest nm-des). Energiakõver on sümmeetriline kaheaugulise kujuga.

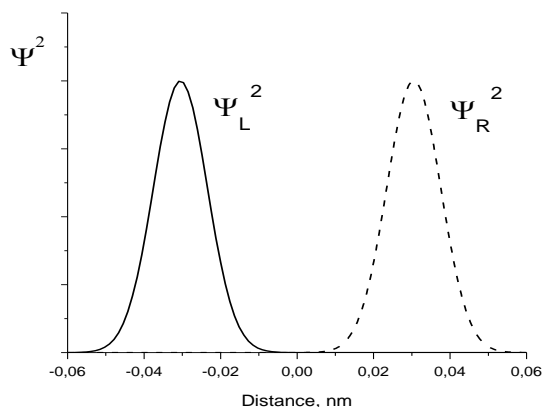


1.2.1 Joonistage struktuurvalemid, mis vastavad kahele miinimumile selle kõveral.

Prooton on delokaliseeritud kahe aatomi vahel ja ostsilleerib kahe miinimumi L ja R vahel sagedusega $\omega = 6.48 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Prootoni leidmise tõenäosuse tihedus sõltub ajast:

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} \left[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t) \right],$$

Lainefunktsioonid $\Psi_L(x)$ ja $\Psi_R(x)$ kirjeldavad prootoni lokaliseeritust vastavalt vasakus ja paremas augus:



1.3.1 Avaldage tõenäosuse tihedus kolmel ajamomendil: (a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$. Joonistage nende kolme funktsiooni graafikud.

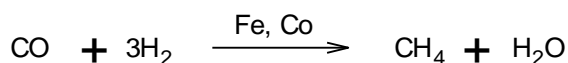
1.3.2 Määrake arvutusi tegemata prootoni vasakus augus leidumise tõenäosus ajamomendil $t = \pi/(2\omega)$.

1.3.3 Kui palju aega kulub prootonil liikumisele ühest august teise? Mis on prootoni keskmine liikumise kiirus?

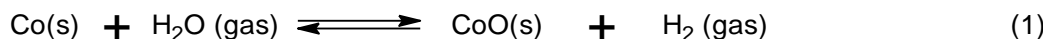
1.3.4 Kasutades energia graafikut, hinnake vesiniksidet moodustava prootoni asendi määramatust. Hinnake prootoni kiiruse minimaalne määramatus. Võrrelge saadud väärtust vastusega punktis **1.3.3** ja tehke prootoni tunneleerimisest järeldusi (valige üks seletus vastustelahel).

Ülesanne 2. Nanokeemia

Raua alagrupi metallid on efektiivsed CO hüdrokeenimise katalüsaatorid (Fischer–Tropschi reaktsioon)



Katalüsaator (näiteks, koobalt) on tihti kasutatav tahkete nanoosakeste kujul, mis omavad sfäärilist struktuuri (Fig. 1). Katalüsaatori mõõtmete vähenemisel kasvab katalüütiline aktiivsus tunduvalt, kuigi toimub soovimatu kõrvalreaktsioon, milles toimub katalüsaatori oksüdeerimine:



Tahke koobaltoksiid (suuremõduline faas, *bulk*) moodustub reaktsiooninõus. See põhjustab katalüsaatori massi pöördamatut vähenemist. Tahke koobaltoksiid võib sadestuda ka koobalti nanoosakeste pinnal. Sellel juhul moodustab katalüsaatori pinnal uus sfääriline kiht (Fig. 2) ja katalüütiline aktiivsus langeb.

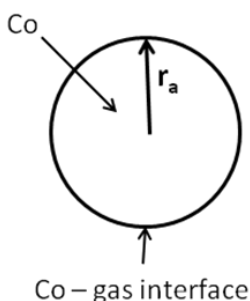


Fig. 1

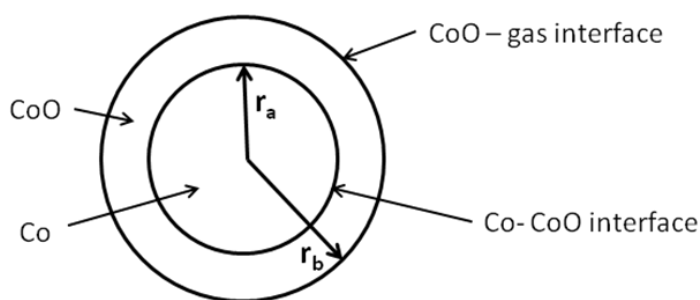


Fig. 2

Vaatleme kuidas nanoosakeste moodustumine mõjutab reaktsiooni (1) tasakaalu.

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$$

2.1.1 Arvutage reaktsiooni (1) standardne Gibbsi energia muut $\Delta_r G^0(1)$ ja tasakaalukonstant temperatuuril $T = 500 \text{ K}$.

2.1.2 Arvutage reaktsiooni (1) tasakaalukonstant, kui koobaltkatalüsaator on dispergeeritud sfääriliste osakeste kujul (Fig. 1) raadiusega:

(a) 10^{-8} m

(b) 10^{-9} m .

Co-gaas piirpinna pindpinevus on 0.16 J/m^2 . CoO moodustab suuremõdulise (*bulk*) faasi.

Gaasisegu (CO, CH₄, H₂, H₂O), mis osaleb Fischer–Tropschi reaktsioonis, oli viidud reaktsiooninõusse, mis sisaldas koobaltkatalüsaatorit. Üldrõhk oli $p = 1$ baar ja temperatuur $T = 500 \text{ K}$. Vesiniku moolmurd segus oli 0.15%.

2.2.1 Millisel minimaalsel vee moolmurru väärtusel (%) gaasisegus hakkab toimuma soovimatu iseeneslik katalüsaatori oksüdeerumine ja süsteemi tekib tahke suuremõduline (*bulk*) CoO.

Oletage, et koobaltkatalüsaator kujutab endast:

(a) suuremõdulist (*bulk*) faasi,

(b) sfäärilisi nanoosakesi raadiusega $r_a = 1 \text{ nm}$ (Fig. 1).

2.2.2 Mida te pakuksite selleks, et kaitsta Co nanoosakesi oksüdatsiooni eest CoO suuremõduliseks (bulk) tahkiseks konstantsel $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ suhtel ja temperatuuril.

- (a) suurendada r_a ;
- (b) vähendada r_a ;
- (c) r_a muutmisel ei ole mingit mõju.

Oletage nüüd, et tahke koobaltoksiid moodustab sfäärilise kihi koobalti nanoosakese ümber. Sellel juhul sisaldab nanoosake nii reagenti (Co), kui ka produkti (CoO) (Fig. 2).

Järgmistes küsimustes tähistage pindpinevused – $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, raadiused – r_a , r_b , molaar ruumalad – $V(\text{Co})$, $V(\text{CoO})$.

2.3.1 Avaldage CoO molaarne standardne Gibbsi funktsioon.

2.3.2 Avaldage Co molaarne standardne Gibbsi funktsioon.

Vihje. Kui nanoosake on kaetud kahe sfäärilise piirpinnaga, siis väljendatakse lisarõhku osakese keskel järgmise võrrandiga:

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i , σ_i on vastavalt raadius ja pindpinevus piirpinnal i .

2.3.3 Väljendage reaktsiooni (1) standardne Gibbsi energia muut $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$, kasutades $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$, $V(\text{CoO})$ ja $\Delta_r G^0(1)$.

2.3.4 Iseenesliku Co oksüdeerimise alguses on kahe nanoosakese kihtide (Fig. 2) raadiused peaaegu võrdsed, $r_a = r_b = r_0$, ja $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$. Oletades, et $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$, järeldage, milline graafik vastuste lehel kirjeldab õigesti $\Delta_r G^0(1, r_0)$ r_0 -st sõltuvust.

2.3.5 Mida te pakuksite selleks, et kaitsta Co nanoosakesi iseenesliku välise CoO kihi moodustumise eest konstantsel $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ suhtel ja temperatuuril.

- (a) suurendada r_a ;
- (b) vähendada r_a ;
- (c) r_a muutmisel ei ole mingit mõju.

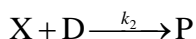
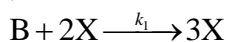
Lisaandmed :

Aine	ρ , g/cm ³	$\Delta_r G_{500}^\circ$, kJ/mol
Co (s)	8.90	
CoO (s)	5.68	-198.4
H ₂ O (gaas)		-219.1

Ülesanne 3. Ebastabiilsed keemilised reaktsioonid

Paljud keemilised reaktsioonid käituvad kineetiliselt ebastabiilselt. Erinevatel tingimustel (kontsentratsioon ja temperatuur) võivad sellised reaktsioonid toimuda erineval viisil: stabiilselt, ostsilleerides, kaootiliselt. Enamik nendest reaktsioonidest sisaldab autokatalüütilisi elementaarstaadiume.

Vaatleme lihtsat reaktsioonimehhanismi, mis sisaldab autokatalüütilist staadiumi



(B ja D on reagentid, X on vaheühend ja P on produkt).

3.1.1 Kirjutage selle kahestaadiumilise reaktsiooni üldvõrrand. Kirjutage X jaoks kiirusevõrrand.

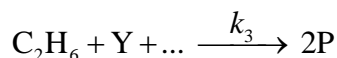
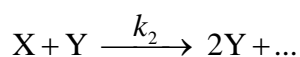
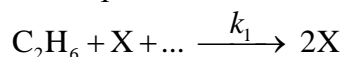
3.1.2 Tuletage kiirusevõrrand, kasutades kvaasi-statsioonarset lähendust (steady-state approximation). Leidke reaktsiooni järk: (i) aine B järgi, (ii) aine D järgi, (iii) ja üldjärk.

Reaktsioon toimub avatud süsteemis ning B ja D lisatakse pidevalt reaktsioonisegusse nii, et nende kontsentratsioon on konstantne: $[B] = [D] = \text{konst}$.

3.2.1 Joonistage kineetilised kõverad $[X](t)$ kineetilist võrrandit lahendamata, juhtudel kui: 1) $[X]_0 > k_2/k_1$; 2) $[X]_0 < k_2/k_1$.

3.2.2 Joonistage kineetiline kõver $[X](t)$ kineetilist võrrandit lahendamata, juhul kui reaktsioon toimub suletud reaktoris ning algkontsentratsioonid on $[B]_0 = [D]_0$, $[X]_0 > k_2/k_1$.

Paljude vaheühenditega reaktsioonide puhul on võimalik ka palju keerulisem kineetiline käitumine. Vaatleme etaani hapnikus külmpõletamise lihtsustatud reaktsiooni mehhanismi:



Teatud tingimustes toimub reaktsioon ostsilleerides. Vaheühendid on peroksiid $C_2H_6O_2$ ja aldehüd C_2H_4O ning P on stabiilne produkt.

3.3.1 Leidke X , Y ja P . Täitke tühjad kohad reaktsiooni mehhanismis.

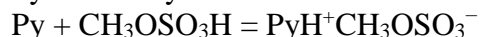
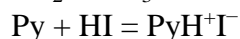
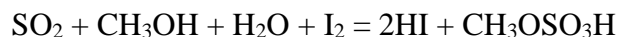
Ebastabiilse reaktsiooni käitumist mõjutab tihti temperatuur, millest sõltuvad kiiruskonstandid. Ülaltoodud oksüdatsioonimehhanismis on kontsentratsioonide ostsillatsioon võimalik ainult juhul kui $k_1 \geq k_2$. Arrheniuse võrrandi parameetrid määrati eksperimentaalselt:

Stadium	$A, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_A, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	$1.0 \cdot 10^{11}$	90
2	$3.0 \cdot 10^{12}$	100

3.4.1 Milline on kõrgeim temperatuur, mille juures on võimalik ostsilleerimine? Esitage oma arvutused.

Ülesanne 4. Vee määramine Fischeri tiitrimise abil

Vee määramise klassikaline Fischeri meetod kujutab endast proovi metaanoolilahuse (või suspensiooni) tiitrimist Fischeri reagenti lahusega: joodi metaanoolilahus, mis sisaldab SO₂ ülehulka ja püridiini (C₅H₅N, Py). Tiitrimise käigus toimuvad järgmised reaktsioonid:



Joodi kogus väljendatakse reageeriva vee massi (mg-des) kaudu 1.00 mL titrandi kohta (edaspidi *T*, mg/mL). *T* väärtus määratakse eksperimentaalselt teadaoleva vee kogusega proovi tiitrimisega. Proov võib olla, näiteks, hüdrateeritud ühend või vee standardne metaanoolilahus. Edaspidi tuleb arvesse võtta, et metanool sisaldab ise ka mingit vee kogust.

Palun kasutage igas arvutuses aatommasse täpsusega 2 numbrit peale koma.

4.1. *Tiitrimist võib läbi viia püridiinis ilma metanoolita. Kuidas toimub sellisel juhul reaktsioon I₂ ja SO₂ ning H₂O vahel? Kirjutage reaktsiooni tasakaalustatud võrrand.*

Arvutage joodilahuse T väärtus järgmistes katsetes:

4.2.1. 1.352 g naatriumtartraatdihüdraadi (Na₂C₄H₄O₆·2H₂O) tiitrimiseks kulus 12.20 mL Fischeri reagenti lahust.

4.2.2. 1.000 L mõõtkolbi lisati 21.537 g vett ja täideti metanooliga märgini. 10.00 mL saadud lahuse tiitrimiseks kulus 22.70 mL ja 25.00 mL metanooli tiitrimiseks 2.20 mL Fischeri reagenti lahust.

4.2.3. 5.624 g vett lahjendati metanooliga 1.000 L-ni (lahus **A**). 15.00 mL Fischeri reagenti lahuse (lahus **B**) tiitrimiseks kulus 22.45 mL lahust **A**. Segati 25.00 mL metanooli, mida kasutati lahuse **A** valmistamiseks, ja 10.00 mL lahust **B** ning selle segulahuse tiitrimiseks kulus 10.79 mL lahust **A**.

4.3. *Kogemusteta laborant proovis määrata veesisaldust CaO proovis, kasutades Fischeri reagenti. Kirjutage reaktsiooni(de) võrrand(id), mis näitavad võimalikke vea allikaid.*

0.6387 g hüdrateeritud ühendi Fe₂(SO₄)₃·xH₂O tiitrimiseks kulus 10.59 mL Fischeri lahust (*T* = 15.46 mg/mL).

4.4.1. *Millised teised reaktsioon(id), välja arvatud ülesandes toodud, võivad toimuda tiitrimise käigus? Kirjutage kahe sellise protsessi võrrandid.*

4.4.2. *Kirjutage Fe₂(SO₄)₃·xH₂O ja Fischeri reagenti üldreaktsiooni võrrand.*

4.4.3. *Arvutage hüdraadi Fe₂(SO₄)₃·xH₂O koostis (kus x on täisarv).*

Ülesanne 5. Müstiline segu (orgaaniline peida-otsi mäng)

Kolme värvitu orgaanilise vedeliku **A**, **B**, **C** ekvimolaarset segu **X** kuumutati veega, millele oli lisatud tilk vesinikkloriidhapet, mille tulemusena moodustus pärast vee eraldamist äädikhappe ja etanooli segu 1:2 (moolsuhe) ja mitte mingeid muid komponente. Sellisel hüdrolüüsil saadud segule lisati katalüütiline kogus (üks tilk) kontsentreeritud väävelhapet ja pärast pikaajalist keetmist püstjahuti all moodustus lenduv, meeldiva lõhnaga vedelik **D** saagisega 85%. Ühend **D** ei ole identne ühegi ühenditest **A**, **B**, **C**.

5.1.1 Joonistage ühendi **D** struktuurvalem?

5.1.2 Millisesse ühendite klassi kuulub orgaaniline ühend **D**? Valige vastustelehel antud variantidest õige.

5.1.3 Isegi kui püstjahutiga keeta kaks korda kauem ei ületa **Saagis** 85%. Arvutage oletatav **D** saagis kui etanooli ja äädikhapet võtta suhtega 1:1 (moolsuhe). Oletage, et: a) reaktsioonide käigus ruumala ei muutu; b) kõik kaasnevad faktorid nagu solvendiefektid, ruumalade mitteaditiivsus, temperatuuri varieerumine jt on ebaolulised. Kui te ei suuda teha kvantitatiivset arvutust, siis hinnake milline see saagis võiks olla: a) samasugune (85%); b) suurem kui 85%; c) madalam kui 85%.

Ühendite **A**, **B**, **C** ^1H NMR spektrid on väga sarnased ja igaühes neist on singlett, triplett ja kvartett võrdsete integraali väärtuste suhtega 1:3:2.

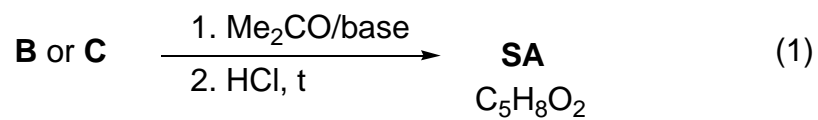
Samale segule **X** tehti leeliseline hüdrolüüs. **A** jäi muutumata ja eraldati. Järelejäänud lahus andis pärast hapustamist ja lühiajalist keetmist äädikhappe ja etanooli segu suhtega 2:3 (moolsuhe) kusjuures eraldub ka gaas.

Segu **X** (3.92 g) lahustati dietüületris ja hüdrogeeniti Pd-söel katalüsaatori juuresolekul. Neeldus 0.448 L (standardtingimustel) vesinikku, kuid pärast reaktsiooni eraldati **A** ja **C** muutumatusena (3.22 g segu saadi tagasi) samas kui peale hüdrogeenimist ei tuvastatud enam ei ühendit **B** ega ühtegi teist orgaanilist ühendit peale dietüüleetri.

5.2.1 Määrake ja joonistage struktuurvalemid **A**, **B** ja **C**.

5.2.2 Millised vaheühendid moodustuvad ühendi **C** happelisel hüdrolüüsil ja ühendi **B** aluselisel hüdrolüüsil?

Mõlema ühendi **B** ja **C** reaktsioonil atsetooniga (aluse juuresolekul) ja järgneval hapustamisel lahjendatud HCl-ga moodustub korralikult kuumutamisel sama produkt, senekhappe (**SA**), ühend, mis esineb laialdaselt looduses. Senekhappet võib teisiti saada atsetooni töötlemisel kontsentreeritud HCl-ga ja moodustunud vaheühendi järgneval oksüdeerimisel joodiga leeliselises lahuses. Viimane reaktsioon annab senekhappe naatriumsoola kõrval ka raske kollase sademe **E** (vt skeem 2).



5.3.1 Määrake senekhappe struktuur ja kirjutage reaktsiooniskeem, mille kohaselt saadakse atsetoonist senekhappe naatriumsool.

5.3.2 Esitage ühendi **E** struktuurvalem.

Ülesanne 6. Silikaadid kui maakoore alus

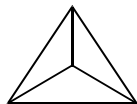
Ränidioksiid ja sellest saadavad ühendid, silikaadid, moodustavad ca. 90 % maakoore ainest. Ränidioksiidist võib saada suurepärasest materjali – klaasi. Keegi ei tea täpselt, kuidas klaas leiutati. Enim usutav on legend, et Foiniikia meremehed sulatasid juhuslikult liiva ja soodatuhka ja avastasid selliselt “vesiklaasi” (LGL) – vees lahustuva naatriummetasilikaadi (Na_2SiO_3) – saladuse.

6.1.1 LGL lahust kasutati varemalt kontoriliimina. Kirjutage iooniline võrrand, mis kirjeldab LGL võimet hanguda õhu käes.

LGL hüdroliis vees võimaldab saada ränihappe kolloidlahust.

6.1.2. Täitke tabel vastustelehel. Kirjutage üldised ioonilised võrrandid, mis vastavad protsessidele, mis on loetletud tabelis. Märkige iga protsessi jaoks kasti “Yes” kui see viib pH muutumisele. Muudel juhtudel märkige “No”.

Silikaatide vesilahustes esinevate osakeste struktuur on üsna keeruline. Siiski võib eristada kõikide osakeste põhilist ehituskivi – tetraeedrilist ortosilikaati (SiO_4^{4-} , **1**):



(1)

$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ iooni jaoks, mis leidub silikaatide vesilahustes:

6.2.1 Määrake laeng (n).

6.2.2 Määrake hapnikuaatomite arv, mis seovad naabertetraeedreid.

6.2.3 Joonistage selle struktuur, ühendades kokku mitmed tetraeedrid (**1**). Võtke arvesse, et iga tetraeedri omab iga naabriga ühte ühist tippu.

Kaoliniidis (savi) on leitud laetud monokihte koostisega $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$

6.2.4 Joonistage kihilise struktuuri fragment, ühendades 16 tetraeedrit (**1**) ja kasutades punktidega **6.2.1-6.2.3** sarnast strateegiat. Pange tähele, et 10 tetraeedrit omavad igaüks kahe naabriga ühist tippu ja ülejäänud kuus omavad kolme naabriga ühist tippu.

Pannes LGL lahusesse siirdemetallide sooli moodustuvad müstilised “puud”, mis on vastava siirdemetalli soolaga sama värvi. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ annab sinist värvi “puid” ja $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rohelisi “puid”.

6.3.1 Määrake 0.1 M vasksulfaadi vesilahuse pH 25°C juures, oletades, et selle hüdroliis toimub ainult väheses ulatuses. Kasutage $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ esimest happesuskonstanti $K_a^1 = 1 \cdot 10^{-7}$ M.

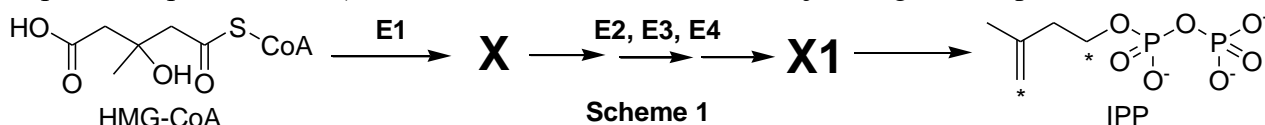
6.3.2 Kirjutage CuSO_4 ja naatriummetasilikaadi (LGL) vesilahuste vahelise reaktsiooni võrrand. Võtke arvesse soolade vesilahuste pH väärtusi.

Ülesanne 7. Ateroskleroos ja kolesterooli biosünteesi vaheühendid

Kolesterool on eluslooduses laialt levinud lipiid. Selle metabolismi takistamine viib ateroskleroosini ja sellega kaasnevad potentsiaalselt fataalsed haigused.

Ained **X** ja **Y** on kaks põhilist loomades toimuva kolesterooli biosünteesi vaheühendit.

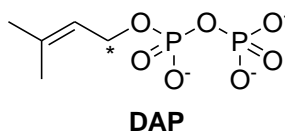
X on optiliselt aktiivne monokarboksüülhape, mis koosneb ainult kolme elemendi aatomitest. See moodustub organismides (*S*)-3-hüdroksü-3-metüül-pentaandioksiül-koensüümist A (HMG-CoA). See reaktsioon on katalüüsitud ensüümi **E1** poolt (mis katalüüsib kahte tüüpi reaktsioone) ja mis ei kasuta substraadina vett. **X** metaboliseeritakse edasi **X1**-ks kolmeastmelise protsessi kaudu, milleks vajatakse ensüüme **E2**, **E3**, **E4**, mis katalüüsivad ühte ja sama tüüpi reaktsiooni (ja ainult ühte). Lõpuks laguneb **X1** spontaanselt (mitteensümaatiliselt), andes isopentenüül-pürofosfaadi (3-metüülbut-3-enüüldifosfaat, IPP) ja anorgaanilise produkti:



7.1.1 Vali vastustelehel **E1** ja **E3**-le vastavad reaktsioonid.

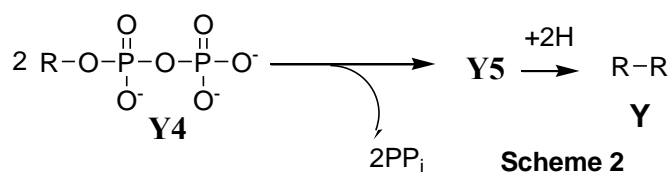
7.1.2 Joonistage **X** struktuur koos stereokeemia näitamisega ja esitage stereotsentri absoluutne konfiguratsioon (*R* või *S*).

Y on küllastamata mittetsüklikiline süsivesinik. Selle taandav osonolüüs annab ainult kolmest orgaanilisest aineist **Y1**, **Y2** ja **Y3** koosneva segu moolsuhtega 2:4:1. **Y** moodustub mitme järjestikuse kondensatsioonireaktsiooni tulemusena kahe isomeerse ühendi, IPP ja dimetüülallüül-pürofosfaadi (3-metüülbut-2-enüüldifosfaat, DAP) vahel, millele järgneb lõpp-produkti **Y5** kaksiksideme redutseerimine. **Y** biosünteesil IPP ja DAP C-C-sideme moodustumises osalevad süsinikuaatomid on märgitud tärniga.



7.2.1 Kirjutage **DAP** taandava osonolüüsi üldine võrrand, kui redutseerijana kasutati dimetüülsulfiidi.

Viimase kondensatsioonireaktsiooni produkt (süsivesinik **Y5**) moodustub kahe vaheühendi (**Y4**) süsivesinikjäägi (**R**) kombineerumisel:



Iga kondensatsioonistaadiumi korral peale Joonisel (Scheme) 2 kujutatu vabaneb kondensatsiooniproduktiga ekvimolaarses (1:1) koguses pürofosfaati.

7.2.2 Leidke **Y** molekulvalem, kui on teada, et **Y2** ja **Y3** sisaldavad vastavalt 5 ja 4 süsiniku aatomit.

7.2.3 Arvutage **Y5** saamiseks vajalike **IPP** ja **DAP** molekulide arv, kui on teada, et kõik isomeersete pürofosfaatide molekulide süsinikuaatomid on kaasatud **Y** koostisse.

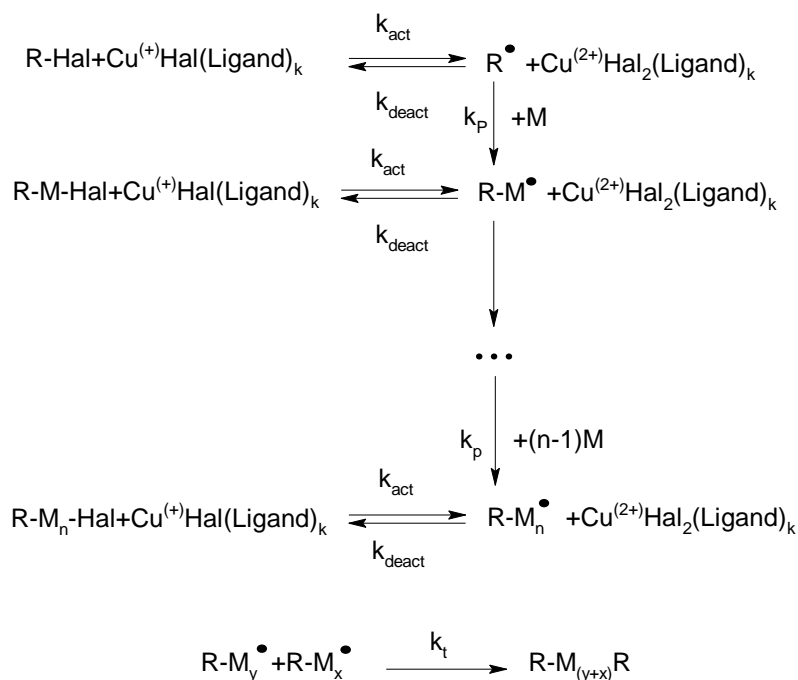
7.2.4 Kirjutage ühe **IPP** molekuli ja ühe **DAP** molekuli vahelise kondensatsioonireaktsiooni produkti struktuurvalem (C-C side võib moodustuda ainult süsinikuaatomitega, mis on tärniga märgitud), kui on teada, et kondensatsiooniproducti järgnev taandav osonolüüs annab **Y1**, **Y2** ja veel ühe produkti, kusjuures viimane sisaldab fosforit.

Ainus kaksikside, mis redutseeritakse **Y5**-s selle metabolismil **Y**-ks moodustus Skeemil 2. kirjeldatud reaktsioonil. Kõik **Y** ja **Y4** esinevad kaksiksidemed on *trans*-konfiguratsioonis.

7.2.5 Joonistage **Y** ja **Y4** struktuurvalemid näidates ära stereokeemia..

Ülesanne 8. ATRP võimaldab valmistada uusi polümeere

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) on üks perspektiivsemaid uusi meetodeid polümeeride sünteesis. See radikaalse polümerisatsiooni modifikatsioon põhineb orgaaniliste halogeniidide redoksreaktsioonil siirdemetallide kompleksidega, eriti Cu (I)-ga. Protsessi võib kirjeldada järgneva skeemiga (M – monomeer, Hal – halogeen):



Reaktsiooni kiiruskonstandid on:

k_{act} – kõik aktivatsioonireaktsioonid, k_{deact} – kõik pöörduvad deaktivatsioonireaktsioonid, k_p – ahela kasv ja k_t – pöördumatu ahela katkemine (termination).

8.1.1 Kirjutage ATRP elementaarstaadiumide kiiruse võrrandid: aktiveerimine (v_{act}), deaktiveerimine (v_{deact}), kasv (v_p) ja katkemine (v_t). Kirjutage üldistatud võrrand ühe reageeriva osakese $R'X$ jaoks (X - tähendab Hal ja R' on ükskõik milline R või $R-M_n$)

Arvestage, et polümeeriahelate arv on võrdne initsiaatori molekulide arvuga. Oletage, et kogu polümerisatsiooni igal momendil on kõik ahelad võrdse pikkusega.

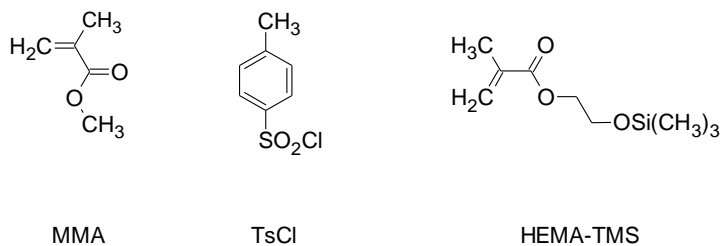
8.1.2 Võrrelge deaktivatsiooni kiirust ATRP elementaarstaadiumide kiirustega.

Monomeeri kontsentratsiooni ($[M]$) sõltuvus reaktsiooniajast (t) on ATRP jaoks antud järgmise võrrandiga:

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p \cdot [R] \cdot t,$$

$[M]_0$ – lähtemonomeeri kontsentratsioon, k_p – ahela kasvu kiiruskonstant, $[R]$ – aktiivse radikaali kontsentratsioon.

Polümeeri proovi saamiseks ATRP meetodil segati katalüütiline kogus CuCl, orgaaniline ligand (L) ja 31.0 mmol monomeeri (metüülmetakrülaad või MMA). Reaktsiooni initsieeriti 0.12 mmol tosüülkloriidi (TsCl) lisamisega. Polümerisatsiooni teostati 1400 s. k_p on $1616 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ja radikaalide kvaasistatsionaarne kontsentratsioon on $1.76\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



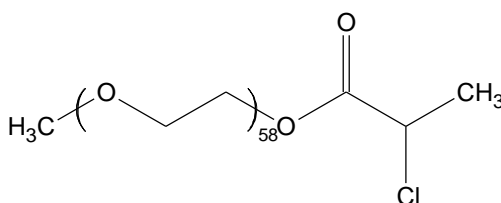
8.2.1 Arvutage saadud polümeeri mass (m).

Teises eksperimentis muudeti MMA polümerisatsiooni aega, kusjuures kõik teised reaktsioonitingimused olid samad. Saadud polümeeri mass oli 0.73 g. Siis lisati segule 2-(trimetüülsilüüloksi)etüülmetakrülaati, HEMA-TMS (23.7 mmol) ja polümerisatsiooni jätkati veel 1295 s. MMA ja HEMA-TMS reaktsioonivõimed on reaktsioonitingimustes samad.

8.2.2 Arvutage saadud polümeeri polümerisatsiooniaste (DP).

8.2.3 Joonistage saadud polümeeri struktuurvalem (lõpp-rühmad kaasaarvatud), tähistades MMA ja HEMA-TMS ühikud vastavalt A ja B-ga. Vajadusel kasutage kopolümeeri struktuuri esitamiseks järgmisi sümboleid: block (blokk), stat (statistiline), alt (vahelduv), grad (gradient), graft (külgepoogitud). Näiteks, (A_{65} -graft- C_{100})-stat- B_{34} tähendab, et polümeeri C ahelad on poogitud ühikute A külge statistilises A ja B kopolümeeris.

ATRP rakendati kahe blokk-kopolümeeri P1 ja P2 saamiseks. Üks blokk oli mõlemas blokk-kopolümeeris sama ja see sünteesiti mono-(2-kloropropionüül)-polüetüleenoksiidist kasutades seda makroinitsiaatorina:



Teine blokk P1-s koosnes stüreeni (C) ja P2-s p-klorometüülstüreeni (D) ühikutest.

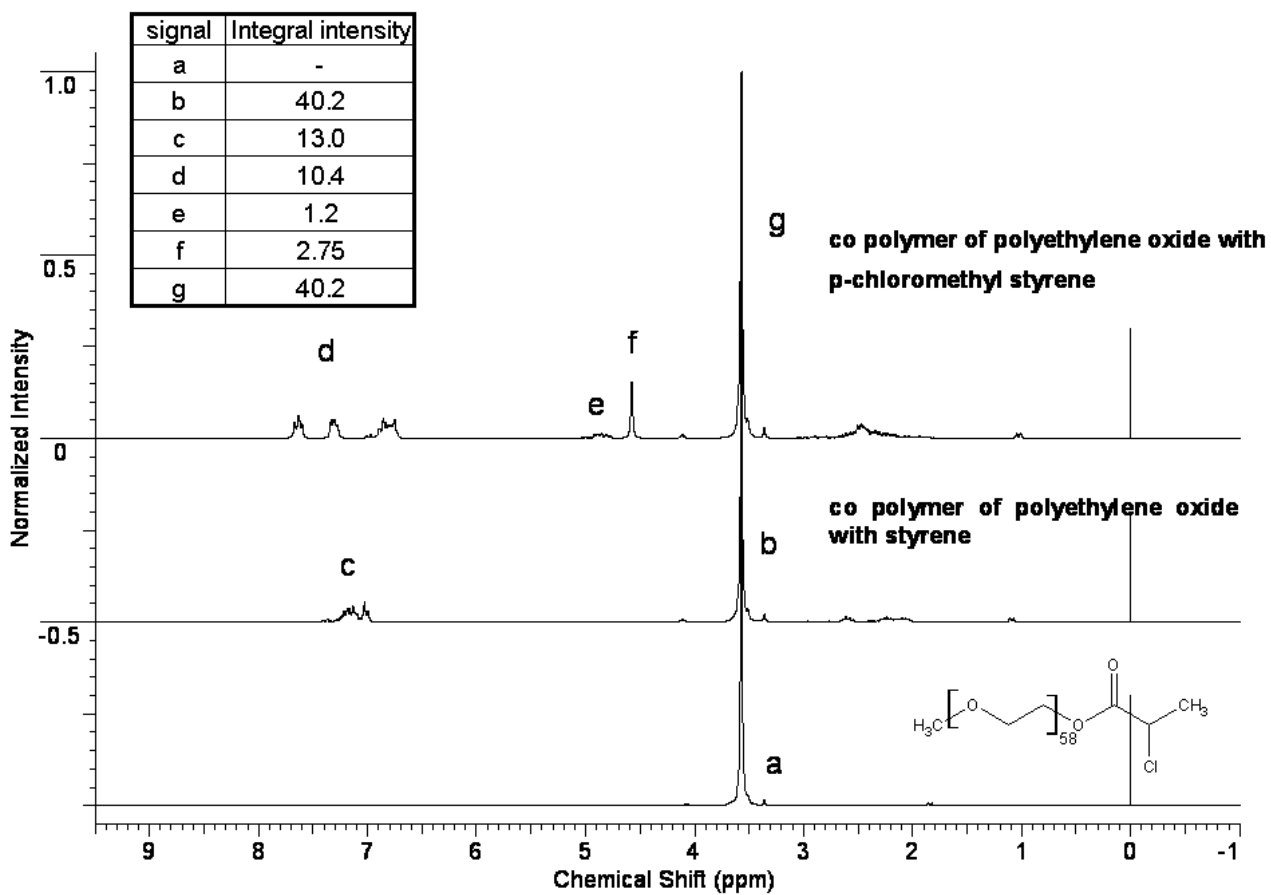
Makroinitsiaatori, P1 ja P2 ^1H NMR spektrid on antud allpool. Iseloomulike signaalide integraalid on esitatud tabelis.

8.3.1 Omistage ^1H NMR signaalid vastustelehel toodud struktuuriühikutele.

8.3.2 Määrake C ja D ühikute moolmurd ja P1 ja P2 molekulmassid..

8.3.3 Kirjutage kõik võimalikud aktiveerimisreaktsioonid, mis toimuvad P1 ja P2 sünteesil. Te võite kasutada sümboolit R makromolekuli muutumatu osa tähistamiseks, kuid te peate täpsustama, millise alamstruktuuri jaoks te seda teete.

8.3.4 Joonistage P1 struktuurvalem ja üks võimalikest P2 struktuurvalemitest, milles polü(etüleenoksiid) ahel on tähistatud lainelise joonega ja ko-monomeeride ühikud on tähistatud vastavalt kas C või D-ga.



Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01	<i>Periodic Table of Elements</i> <i>with atomic masses</i>																2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262