

kahelt 1,97-le ($\text{CaF}_{1,97}$) ja võrekonstant ei muutu.

4. Arvutage kristalli koostis (elementide massiprotsendiline sisaldus), milles F ionide arv on 1,97.

Valikvõistlus 2008 – Tartu, Eesti – Ülesanne 3

Metallid negatiivses oksüdatsiooniastmes

Relatiivsusefekt omab olulist rolli raskete elementide keemias. Peale kõige muu stabiliseerib see 6s alakihiti, mille tõttu kulla ja plaatina elektronafiinsus on suurem kui näiteks väävli. Seetõttu on Au ja Pt võimelised andma leelismetallidega ioonseid ühendeid. Uurige välja, millised leelismetallid annavad reageerides kullaga kõige tõenäolisemalt ioonse sidemega ühendeid, kasutades selleks tabeli andmeid ja Kapustinskii valemit järgmisel kujul:

$$\Delta U_{\text{lattice}} = -1072 \cdot \frac{(|z_-| + |z_+|)|z_-||z_+|}{r_- + r_+}$$

kus z – iooni laeng, r – raadius (Å). Valemi põhjal leitud energia on ühikutes kJ/mol.

| | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| element | Li | Na | K | Rb | Cs | element | F | Cl | Br | I | Au |
| ΔH_{at} | 159 | 107 | 89 | 81 | 76 | ΔH_{at} | 79 | 122 | 112 | 107 | 368 |
| IE | 520 | 496 | 419 | 403 | 376 | EA | 328 | 349 | 324 | 295 | 223 |
| r_{ion} | 0,76 | 1,02 | 1,38 | 1,52 | 1,67 | r_{ion} | 1,33 | 1,81 | 1,96 | 2,20 | ? |
| element | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | element | O | S | Se | Te | Pt |
| ΔH_{at} | 324 | 146 | 178 | 164 | 182 | ΔH_{at} | 249 | 279 | 227 | 197 | 565 |
| sum IE | 2657 | 2188 | 1735 | 1614 | 1468 | sum EA | 141 | 200 | 195 | 190 | 205 |
| r_{ion} | 0,45 | 0,72 | 1,00 | 1,18 | 1,35 | r_{ion} | 1,40 | 1,84 | 1,98 | 2,21 | ? |

Tabeli vasakul pool on ülevalt alla toodud atomisatsioonientalpia, summaarne ionisatsioonientalpia ja katiooni raadius; tabeli paremal pool on ülevalt alla toodud atomisatsioonientalpia, elektronafiinsus ja aniooni raadius.

1. Koostage reaktsiooni $x\text{Au} + \text{Me} \rightarrow \text{MeAu}_x$ jaoks Born–Haber'i tsükkel.
2. Arvutage, millise suurima Au^- -raadiuse korral on Au ja ühe i) leelis- või ii) leelismuldmetalli vahel moodustuva auriidi tekkeentalpia väiksem nullist.

Kõigist mitteradioaktiivsetest metallidest on vähima ionisatsioonientalpiaga tseesium, just tseesiumi auriid sünteesiti esimesena. Oletage, et tseesiumi ja kulla aatomit lähenevad üksteisele gaasifaasis. Kahe punktilaengu vaheline potentsiaalne energia on antud valemiga,

$$E = -\frac{kq_1q_2}{r}$$

kus $k = 8,99 \cdot 10^9$ m/F ja elementaarlaeng on $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C.

3. Millise vähima Cs ja Au aatomitevahelise kauguse korral ei toimu nendevaheline reaktsioon?

Auriidi CsAu saadakse kuumutades 440 °C juures argooni keskkonnas ühendeid **A** ja **B**. Ainet **A** tekib Cs₂CO₃ ja HN₃ vahelises reaktsioonis. Ainet **B** sünteesimiseks lahustatakse kuld sool- ja lämmastikhape segus ning seejärel lisatakse segule formaldehüüdi ja kaaliumkarbonaati.

4. Kirjutage kirjeldatud reaktsiooni võrrand.

CsAu röntgenstruktuuranalüüsi andmete põhjal on Au⁻-raadius 1,88 Å.

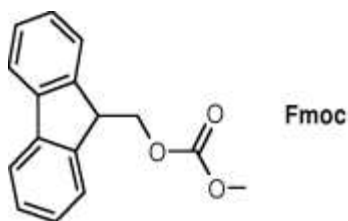
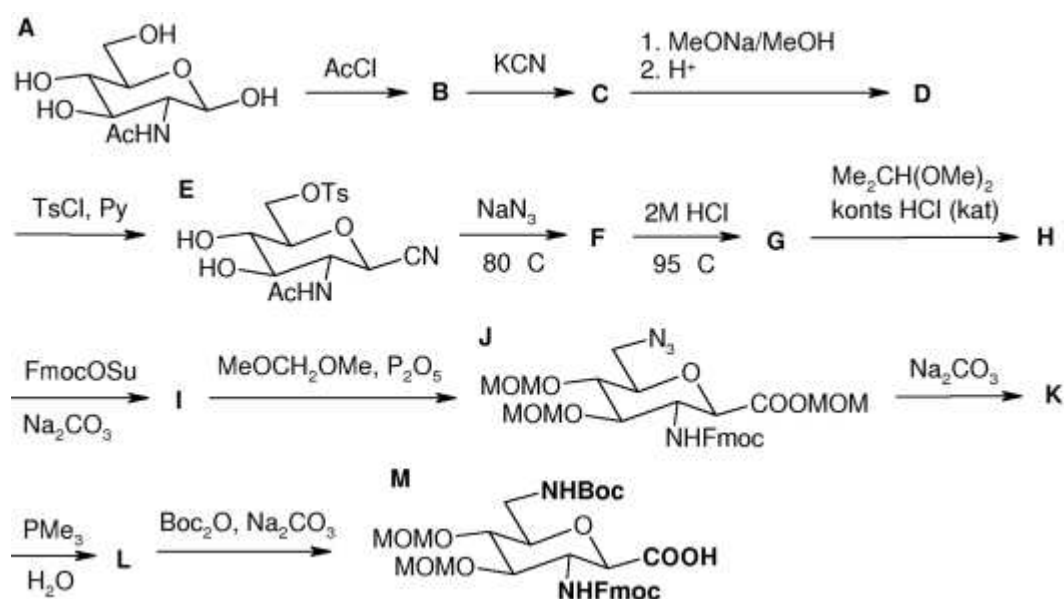
5. Milliste esimese kahe alarühma metallide auriidide tekkeenetapia on nullist väiksem?

Valikvõistlus 2008 – Tartu, Eesti – Ülesanne 4

Peptidomimeetikud

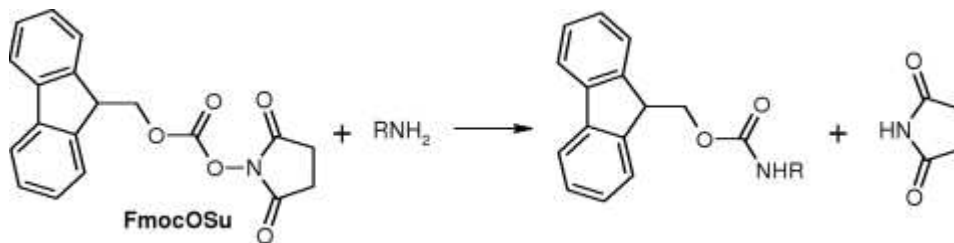
Peptidomimeetikuteks nimetatakse keemilisi ühendeid, mis kindlate omaduste poolest sarnanevad peptiididega. Tihti on nendel ühenditel ka kõrge bioloogiline aktiivsus ning neid saab kasutada ravimitena.

Järgnevas sünteesiskeemis kasutatakse mitme kaitserühma strateegiat, mille tulemusena saadakse ehitusplokk **M**. Hiljem võib ühendit **M** rakendada peptidomimeetikute sünteesis. Lähteaineks on ühend **A**. Ühend **H** on ühendi **G** metüülester.



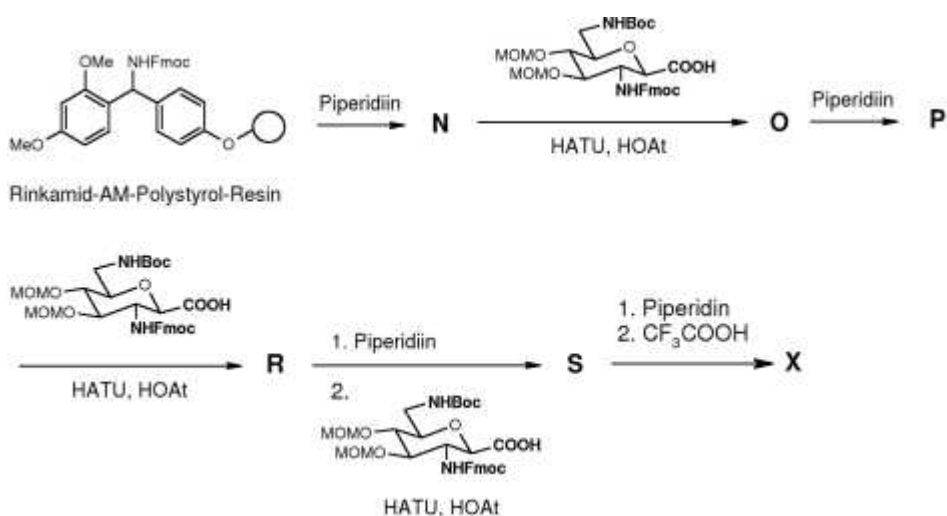
Lisaks on teada, et Fmoc on aminorühma kaitserühm, mis viiakse sisse reagenti FmocOSu (9-Fluorenylmethylmetoksuksükarbonüül-N-hüdrosüsuksinimiid) reaktsioonil amiiniga RNH₂. Piperidiiniga töötlemisel õnnestub Fmoc-rühma väga kergesti eemaldada.

Kaitserühmade lühendid: MOM = CH₃OCH₂, Boc = (CH₃)₃OCO, Ts = p-CH₃C₆H₄SO₂, Ac – atsetüül.



1. Joonistage ühendite **B**, **C**, **D**, **E**, **G**, **H**, **I**, **K**, **L** struktuurvalemid.

Nagu tavaliste peptiidide korral, ka peptidomimeetikute saamisel kasutatakse tihti tahkefaasilist sünteesi meetodit, ehk siis lähteaine “kinnitatakse” tahke vaigu külge, viiakse läbi reaktsioonid ning siis töödeldakse vaiku trifluoroäädikhappega ja “lõigatakse” valmispeptiid vaigult maha. Vaiguna on hästi tuntud Rinkamiid-AM-polüstürool (Rinkamid-AM-Polystyrol-Resin). Ühe peptidomimeetiku sünteesiskeem on toodud allpool. HATU ja HOAt on peptiidsideme moodustamise katalüsaatorid.

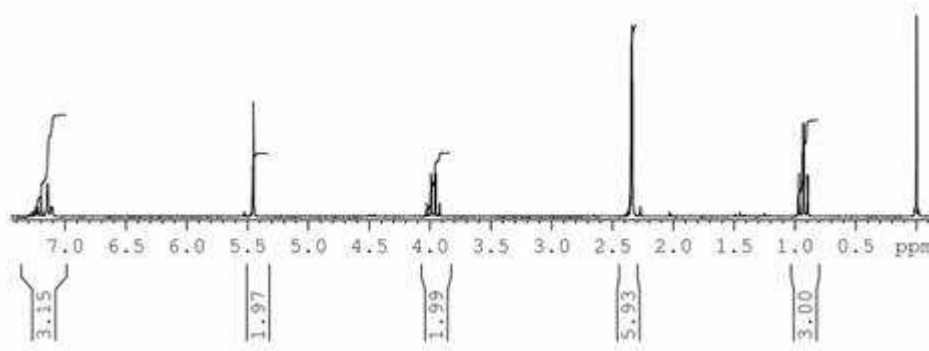


2. Joonistage ühendite **N**, **O**, **P**, **R**, **S**, **X** struktuurvalemid.

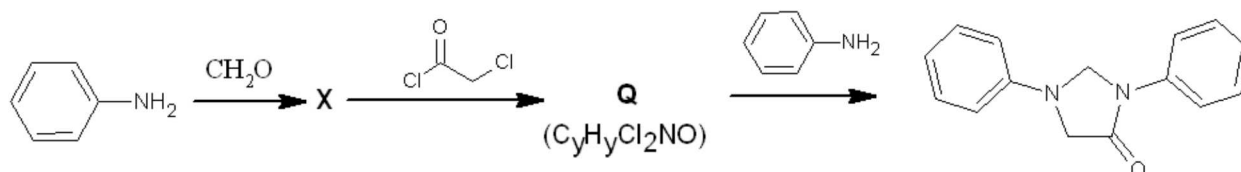
Valikvõistlus 2008 – Tartu, Eesti – Ülesanne 5

Ülesanne TMR spektroskoopiast

2,6-dialküülaniliini **A** reageerimisel formaldehüüdiga saadakse ühend **B** (133,2 g/mol), mis reaktsioonis etaandihappe etülestri klooranhüdriidiga ($\text{ClCOCOOCH}_2\text{CH}_3$) annab ühendi **Z** ($\text{C}_m\text{H}_n\text{ClNO}_3$). **Z** vesiniku TMR spektris on näha multipllett (7,1–7,3 ppm), kaks singletti (5,45 ppm ja 2,34 ppm), kvartett (3,97 ppm) ja tripllett (0,93 ppm). 0,0 ppm vastab sisestandardina kasutatud tetrametüülsilaanile; skaala all toodud signaalide integraalid ümardada täisarvudeni:



Lähtudes aniliinist saadakse analoogses reaktsioonis ühend **X**, mille reageerimisel kloroäädikhappe klooranhüdriidiga tekib **Q**:



1. Millise struktuuriga alküülahelad on molekulis **A**? Kirjutada **A**, **B**, **Z**, **X** ja **Q** struktuurvalemid.
2. Millised signaalid TMR spektris vastavad millistele vesinikele ühendis **Z**?

Valikvõistlus 2008 – Tartu, Eesti – Ülesanne 6

Sisestandardid

Sisestandardi meetodit kasutatakse siis kui analüüsitavat proovi lahust ei ole võimalik reprodutseeruvalt analüüsisüsteemi sisestada või kui proovide ettevalmistamisel esinevad suured ja varieeruvad kaod. Näiteks gaasikromatograafi on raske sisestada väga täpseid proovikoguseid. Suured kaod esinevad analüüdi ekstraheerimisel mullast, toiduainetest ja bioloogilistest matriksitest. Sisestandardi meetodi korral koostatakse kalibreerimissirge telgedesa $C(\text{analüüt})/C(\text{sisestd.})$ vs. $S(\text{analüüt})/S(\text{sisestd.})$ (S tähistab analüütilist signaali, nt kromatograafilise piigi pindala või spektrijoone intensiivsus). Analüüdi sisaldus proovilahuse korral leitakse mõõdetud $S(\text{analüüt})/S(\text{sisestd.})$ alusel.

Analüüsitakse antibiootikumi (TC) sisaldust inimese vereplasmas, sisestandardina kasutatakse teist antibiootikumi CTC. 0,1 ml plasmaproovile lisatakse 10 μl deioniseeritud vett ja 10 μl CTC lahust kontsentratsiooniga 100 mg/1 ning segatakse. Valkude sadestamiseks lisatakse proovile 2 ml atsetonitrili ja tsentrifugeeritakse. Supernatant (Supernatandiks nimetatakse sademe peal olevat lahust) puhastatakse tahke faasi ekstraktsioonil, mille tulemusena saadakse 0,1 ml lahust. 10 μl selle lahuse vedelikkromatograafilisel analüüsil leiti piikide pindalad: $A(\text{TC}) = 55$, $A(\text{CTC}) = 35$.

Kalibreerimislahused valmistati samuti vereplasmas. Selleks kasutati vereplasmat inimeselt, kes antibiootikume ei tarvitanud. 0,1 ml plasmaproovile lisatakse 10 μl TC lahust kontsentratsiooniga 50 mg/1 ja 10 μl CTC lahust kontsentratsiooniga 100 mg/1 ning segatakse. Valkude sadestamiseks lisatakse proovile 2 ml atsetonitrili ja tsentrifugeeritakse. Supernatant puhastatakse tahke faasi

ekstraktsioonil, mille tulemusena saadakse 0,1 ml lahust. 10 μ l selle lahuse vedelikkromatograafilisel analüüsil leiti piikide pindalad: $A(\text{TC}) = 55$, $A(\text{CTC}) = 37$.

Teine kalibreerimislahus valmistati täpselt samal viisil, kuid lisatava TC lahuse kontsentratsioon oli 100 mg/l. Piikide pindalad: $A(\text{TC}) = 86$, $A(\text{CTC}) = 29$.

1. Arvutage ravimi TC sisaldus analüüsitud vereplasmas.
2. Millised eeldused peavad olema täidetud, et taoline sisestandardi meetodil analüüs annaks korrektseid tulemusi? Nimetada vähemalt 2 eeldust.

Valikvõistlus 2008 – Tartu, Eesti – Ülesanne 7

Anorgaanika

Õhust eraldati gaasid **A**, **B** ja **C**. On teada, et nii gaaside **D** + **E** kui ka **B** + **E** segu kuumutamisel toimub plahvatus, tekivad vastavalt Brönstedi happed **F** ja **G**. Lihtaine **C** aga reageerib gaasiga **E** vaid kõrgemal temperatuuril ja katalüsaatori manulusel, moodustades ühendi **H**. **A** reageerib rõhu all (300 °C) gaasiga **D**, tekib ühend **I**, mis ühendiga **G** reageerides annab **F** ja aine **J**. **J** on tugevatoimeline lõhkeaine, produktidena tekivad gaasid **A** ja **B**.

Nukleofiil **H** oksüdeerub kontrollitud tingimustes Lewise happe **K** toimel ühendiks **L**. **H** võib reageerida ka Brönstedi happega **M**, moodustades ühendi **N**, mille ettevaatlikul kuumutamisel eralduvad ained **G** ja **O**. **H** reageerib ka elemendiga **P**, andes Lewisi aluse **R**. **R** reageerib 200 °C juures gaasiga **O**, moodustub keskmise tugevusega Brönstedi hape **S**, mis reageerib Lewise alusega **L**, andes ühendi **T**. Kuu peale sõiduks sobib raketikütuseks (**T** + **L**) või **E** ja oksüdeerijana **B**.

1. Esitada ainete valemid, lisada ühendite **O** ja **S** Lewise struktuurvalemid (näidata ka siduvad ja mittesiduvad elektronpaarid) kõikidest resonantsstruktuuridest.