

Washington, D.C. · USA



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Nimi:

Koodi: FIN

Ohjeet

- Kirjoita nimesi ja opiskelijakoodisi jokaiselle sivulle.
- Tässä kokeessa on 49 sivua: 8 tehtävää ja jaksollinen järjestelmä.
- Sinulla on 5 tuntia aikaa tehdä tehtäviä. Aloita vasta, kun **START**-komento annetaan.
- Käytä vain annettua kuulakärkikynää ja laskinta.
- Kaikki vastaukset tulee kirjoittaa niille varatuille vastausalueille. Muualle kirjoitettuja vastauksia ei arvostella. Voit käyttää papereiden kääntöpuolia suttupaperina.
- Kirjoita laskut näkyviin vastausalueisiin, kun se on tarpeen. Täysiä pisteitä ei anneta pelkistä vastauksista.
- Kun lopetat työskentelyn, laita paperisi annettuun kirjekuoreen. Älä sulje kirjekuorta.
- **Lopeta** työskentely, kun **STOP**-komento annetaan.
- Älä poistu paikaltasi ennen kuin valvojat antavat luvan.
- Kokeen virallinen englanninkielinen versio on saatavilla pyydettyäessä vain selvennykseksi.

Luonnonvakiot, kaavat ja yhtälöt

Avogadron vakio, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmannin vakio, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Kaasuvakio, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Valonnopeus, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planckin vakio, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Elektronin massa, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Normaalipaine, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Ilmakehän paine, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Celsius-asteikon nollapiste, $273,15 \text{ K}$

1 nanometri (nm) = 10^{-9} m

1 pikometri (pm) = 10^{-12} m

Ympyrän yhtälö, $x^2 + y^2 = r^2$

Ympyrän pinta-ala, πr^2

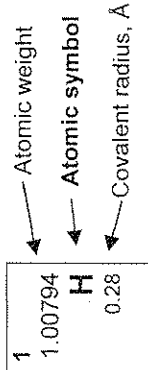
Ympyrän kehän pituus, $2\pi r$

Pallon tilavuus, $4\pi r^3/3$

Pallon pinta-ala, $4\pi r^2$

Braggin diffraktiolaki: $\sin \theta = n\lambda/2d$

1	1.00794 H 0.28	2	4.00260 He 1.40
3	6.941 Li	4	9.01218 Be
11	22.9898 Na	12	24.3050 Mg
19	39.0983 K	20	40.078 Ca
37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr
55	132.905 Cs	56	137.327 Ba
87	(223.02) Fr	88	(226.03) Ra
1	1.00794 H 0.28	2	4.00260 He 1.40
3	6.941 Li	4	9.01218 Be
11	22.9898 Na	12	24.3050 Mg
19	39.0983 K	20	40.078 Ca
37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr
55	132.905 Cs	56	137.327 Ba
87	(223.02) Fr	88	(226.03) Ra



57	138.906 La	58	140.115 Ce	59	140.908 Pr	60	144.24 Nd	61	(144.91) Pm	62	150.36 Sm	63	151.965 Eu	64	157.25 Gd	65	158.925 Tb	66	162.50 Dy	67	164.930 Ho	68	167.26 Er	69	168.934 Tm	70	173.04 Yb	71	174.04 Lu
89	(227.03) Ac	90	232.038 Th	91	231.036 Pa	92	238.029 U	93	(237.05) Np	94	(244.06) Pu	95	(243.06) Am	96	(247.07) Cm	97	(247.07) Bk	98	(251.08) Cf	99	(252.08) Es	100	(257.10) Fm	101	(258.10) Md	102	(259.1) No	103	(260.1) Lr

Nimi:

Koodi: FIN

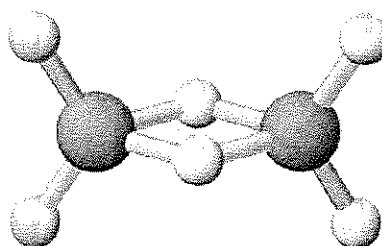
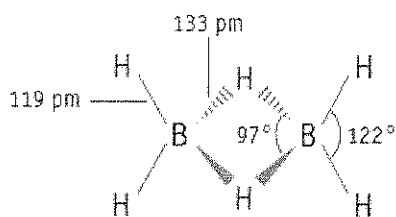
TEHTÄVÄ 1

7,5% kokonaispistemäärästä

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Tehtävä 1	
4	2	2	2	10	20	7,5%

a. Boorihydridit ja muita boorihydrideitä

Alfred Stock (1876-1946) kehitti boorihydridikemian. Yli 20 neutraalia molekulaarista boorihydridia, joiden yleinen kaava on B_xH_y , on karakterisoitu. Yksinkertaisin boorihydridi on B_2H_6 , diboraani.



i. Johda kahden muun tämän sarjan boorihydridin, A ja B, molekyylikaavat alla olevien tietojen perusteella.

Aine	Olomuoto (25 °C, 1 bar)	Boorin massaprosentti	Moolimassa (g/mol)
A	Neste	83,1	65,1
B	Kiinteä	88,5	122,2

A = _____

B = _____

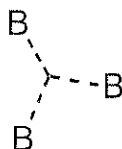
Nimi:

Koodi: FIN-

ii. William Lipscomb sai kemian Nobel-palkinnon 1976 boorihydridien rakenteita koskevasta tutkimuksesta, joka antaa tietoa erityisesti kemiallisesta sidoksesta. Lipscomb havaitsi, että kaikissa boorihydrideissä kullakin B-atomilla on normaali, kahden elektronin muodostama sidos ainakin yhteen H-atomiin, (B–H). Useita muunkin tyyppisiä sidoksia kuitenkin esiintyy, ja hän kehitti kaavion kuvaamaan boraanien rakenteita antamalla niille nk. *styx*-luvun, jossa:

s = B–H–B-siltojen lukumäärä molekyylissä

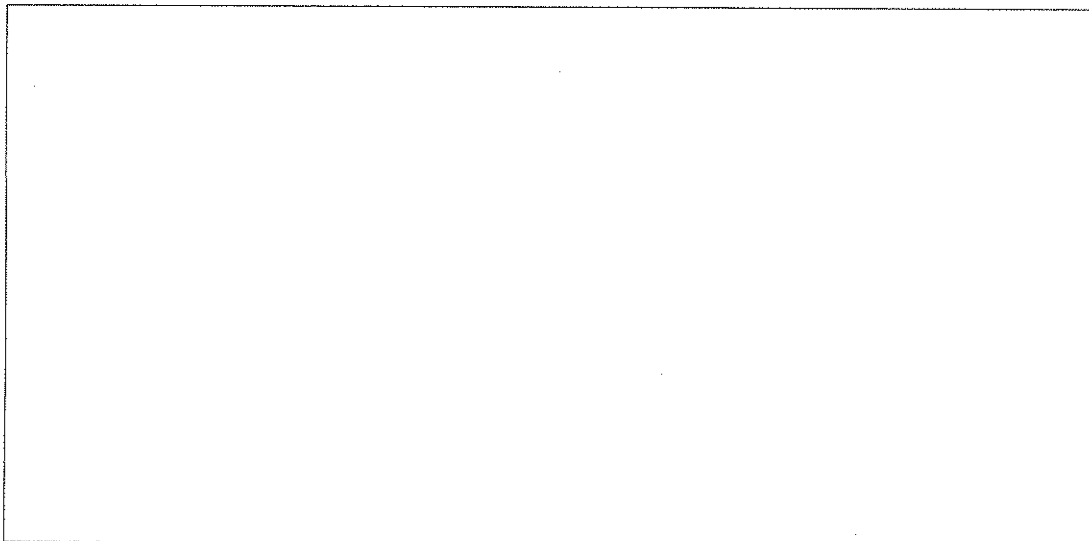
t = 3-keskuksisten BBB-sidosten lukumäärä molekyylissä



y = B–B-sidosten lukumäärä molekyylissä

x = BH₂-ryhmien lukumäärä molekyylissä

B₂H₆:n *styx*-luku on 2002. Ehdota rakennekaava tetraboraanille, B₄H₁₀, jonka *styx*-luku on 4012.



Nimi:

Koodi: FIN

iii. Tietty booriyhdiste koostuu boorista, hiilestä, kloorista ja hapesta (B_4CCl_6O). Spektrometrinen mittausten perusteella molekyylissä on kahdenlaisia B-atomeja: sellaisia, joilla on tetraedrinen ja sellaisia, joilla on tasokolmiomainen geometria. Näiden suhde rakenteessa on 1:3. Spektri osoittaa myös CO-kolmoissidoksen. Ehdota rakennekaavaa molekyylille B_4CCl_6O .

Rakennekaava:

Nimi: ·

Koodi: FIN

b. Booriyhdisteiden termokemia

Arvioi B-B-yksöissidoksen sidosentalpia $B_2Cl_4(g)$:ssa käyttäen seuraavia tietoja:

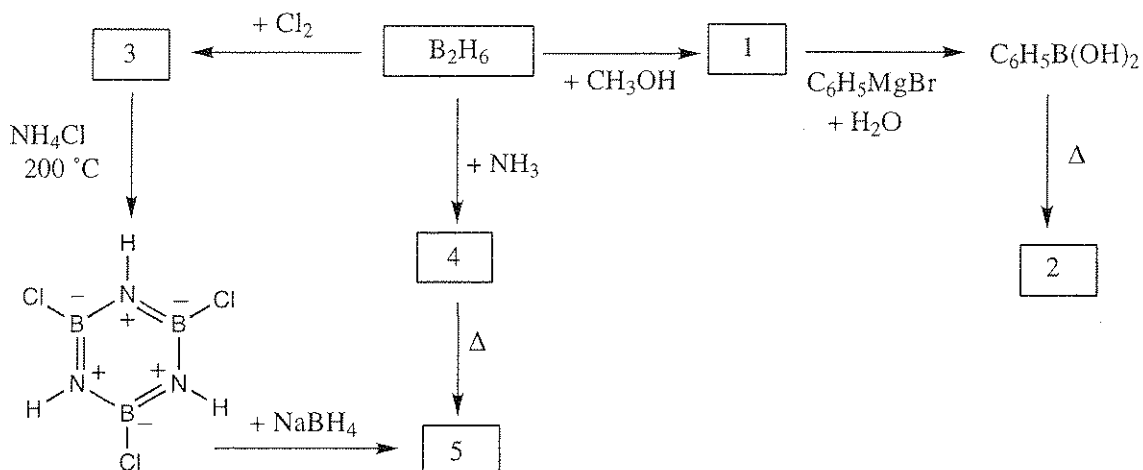
Sidos	Sidosentalpia (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Yhdiste	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489



c. Diboraanien kemiaa

Anna kunkin numeroidun yhdisteen rakennekaava alla esitettyssä kaaviossa. Jokainen numeroitu yhdiste sisältää booria.

**HUOMIOITA:**

- Yhdisteen 5 kiehumispiste on $55\text{ }^\circ C$.
- Reaktioissa käytettiin kaikkia reagensseja ylimäärin.
- Jäätymispisteen alenema on $0,205\text{ }^\circ C$, kun $0,312\text{ g}$ yhdistettä 2 liuotetaan $25,0\text{ g}$:aan bentseeniä. Bentseenin jäätymispisteenalenemavakio on $5,12\text{ }^\circ C/\text{molaalisuus}$.

Nimi:

Koodi: FIN

Numero	Yhdisteen rakennekaava
1	
2	
3	
4	
5	

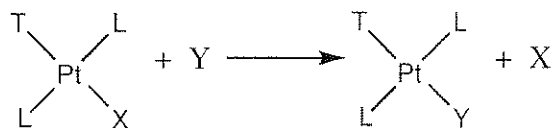
TEHTÄVÄ 2

7,8% kokonaispistemäärästä

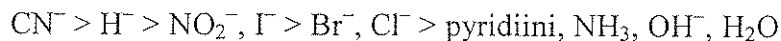
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Tehtävä 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

Platina(II)yhdisteitä, isomeerejä ja *Trans*-efekti.

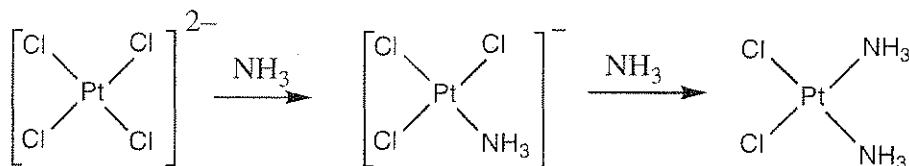
Platina ja muut ryhmän 10 metallit muodostavat tasoneliökomplekseja, joiden reaktioiden mekanismeja on laajalti tutkittu. Esimerkiksi tiedetään, että näiden kompleksien korvaumisreaktiot etenevät siten, että kompleksien stereokemia säilyy.



Lisäksi tiedetään, että sellaisen korvaumisreaktion, jossa ligandi X korvautuu Y:llä, nopeus riippuu ligandista T, joka on *trans*-asemassa ligandiin X nähden. Tämä tunnetaan *trans*-efektinä. Kun T on yksi alla olevassa listassa esitetyistä molekyyleistä tai ioneista, korvaumisreaktion nopeus *trans*-asemassa pienenee vasemmalta oikealle.



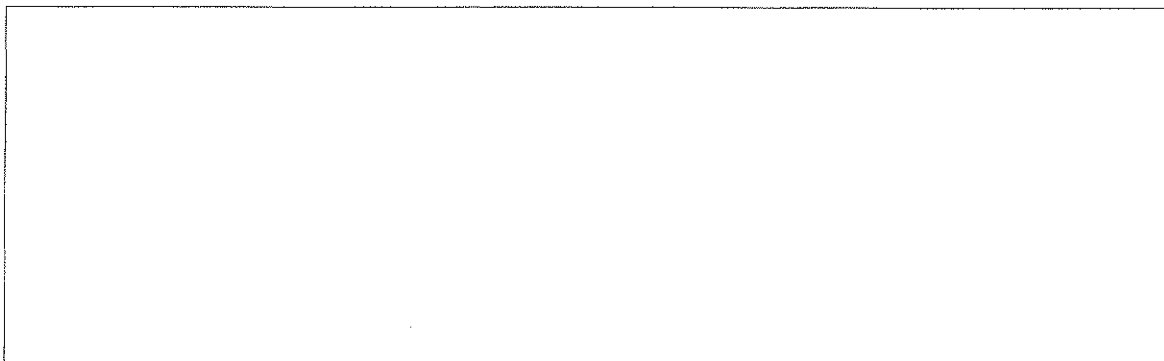
Cis- ja *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂:n valmistaminen riippuu *trans*-efektistä. Syövän kemoterapiassa yleisesti käytetty *cis*-isomeeri, nk. cisplatina, valmistetaan K₂PtCl₄:n reaktiolla ammoniakkin kanssa.



Nimi: !

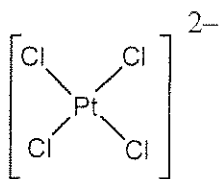
Koodi: FIN-

i. Piirrä kaikki mahdolliset stereoisomeerit tasoneliömäisille platina(II)yhdisteille, joiden kaava on $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (jossa py = pyridiini, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

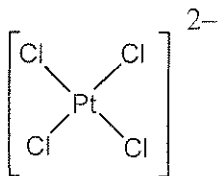


ii. Piirrä reaktiokaaviot yhdisteen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ kummankin stereoisomeerin valmistamiselle vesiliuoksessa (mahdollisine välituotteineen) reagensseista PtCl_4^{2-} , NH_3 ja NO_2^- . *Trans*-efekti kontrolloi reaktioita kineettisesti.

cis-isomeeri:



trans-isomeeri:



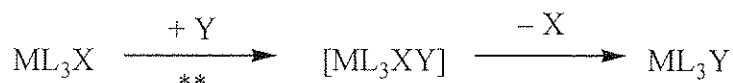
b. Tasoneliökompleksien korvaumisreaktioiden kineettisiä tutkimuksia

Ligandin X korvautuminen ligandilla Y tasoneliökomplekseissa

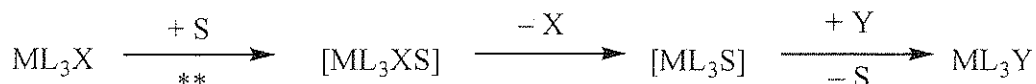


voi tapahtua kahdella tavalla:

- *Suora korvautuminen:* Tuleva ligandi Y kiinnittyy keskusatomiin M muodostaen viisikoordinoidun kompleksin, josta ligandi X irtoaa nopeasti, jolloin muodostuu tuote ML_3Y .

** = nopeuden määrävä vaihe, nopeusvakio = k_Y

- *Liuotinvusteinen korvautuminen:* Liuotinmolekyyli S kiinnittyy keskusatomiin M, jolloin muodostuu ML_3XS . X irtoaa tästä molekyylistä, jolloin muodostuu ML_3S . Y korvaa nopeasti S:n muodostaen ML_3Y :n.

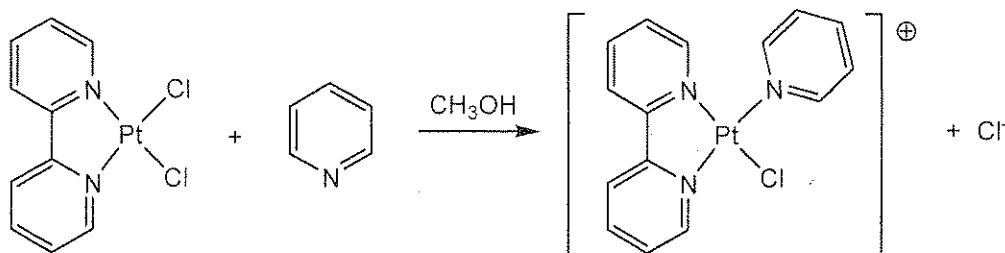
** = nopeuden määrävä vaihe, nopeusvakio = k_S

Korvautumisten kokonaisnopeuslaki on

$$\text{Rate} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Kun $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, niin $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

k_S :n and k_Y :n arvot riippuvat lähtöaineista ja liuottimesta. Esimerkkinä tästä on Cl^- -ligandin korvautuminen platina(II):n tasoneliökompleksissa, ML_2X_2 , pyridiinillä ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Yllä oleva ML_3X :n reaktiokaavio pätee myös ML_2X_2 :lle.)



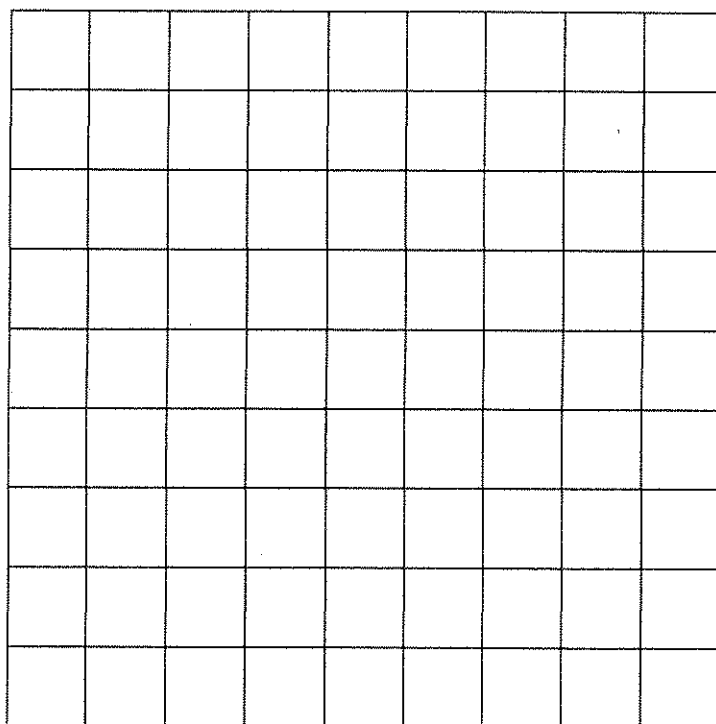
Tulokset reaktiolle metanolissa lämpötilassa 25 °C, kun $[\text{pyridiini}] \gg$ platinakompleksin konsentraatio, ovat alla olevassa taulukossa.

Nimi:

Koodi: FIN-

Pyridiinin konsentraatio (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Laske k_s :n ja k_Y :n arvot. Anna oikea yksikkö kullekin vakiolle. Alla on ruudukko, jos haluat käyttää sitä.



Nimi: _____

Koodi: FIN-_____

Platinan massa

Kullan massa

Nimi:

Koodi: FIN

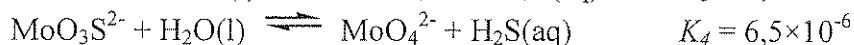
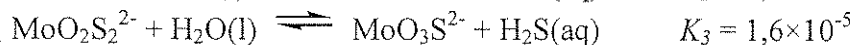
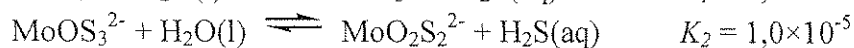
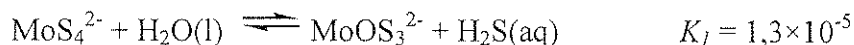
TEHTÄVÄ 3

7,5 % kokonaispistemäärästä

a	b	c-i	c-ii	Tehtävä 3	
4	12	6	12	34	7,5%

Tiomolybdaatti-ionit saadaan molybdaatti-ioneista, MoO_4^{2-} , korvaamalla happiatomit rikkiatomeilla. Luonnossa tiomolybdaatti-ioneja tavataan mm. Mustanmeren syvänteissä, joissa sulfaatti-ionin biologinen pelkistyminen tuottaa H_2S :ä. Molybdaatin muuttuminen tiomolybdaatiksi aiheuttaa liuennon molybdeenin nopean vähenemisen merivedestä sedimentteihin johtaen näin tämän elämälle tärkeän hivenaineen häviämiseen valtameristä.

Seuraavat tasapainot kontrolloivat molybdaatti- ja tiomolybdaatti-ionien suhteellisia konsentraatioita laimeissa vesiliuoksissa.



a. Jos MoO_4^{2-} :n tasapainokonsentraatio liuoksessa on 1×10^{-7} M ja $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$:n tasapainokonsentraatio 1×10^{-6} M, niin mikä on MoS_4^{2-} :n tasapainokonsentraatio?

Nimi:

Koodi: FIN

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$:a, MoOS_3^{2-} :a ja MoS_4^{2-} :a sisältävien liuosten absorptiopiikit esiintyvät näkyvän valon aallonpituuksilla 395 ja 468 nm. Muut ionit sekä H_2S eivät absorboi näkyvän valon aallonpituuksilla. Molaariset absorptiokertoimet (ϵ) näillä kahdella aallonpituudella ovat:

	ϵ (468 nm) $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ (395 nm) $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Liuos, joka *ei* ole tasapainossa, sisältää MoS_4^{2-} :n, MoOS_3^{2-} :n ja $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$:n seoksen mutta ei muita Mo-spesieksiä. Mo-spesiesten konsentraatioiden summa on $6,0 \times 10^{-6}$ M. Liuoksen absorbanssi 10,0 cm:n kyvetissä aallonpituudella 468 nm on 0,365 ja aallonpituudella 395 nm 0,213. Laske kaikkien kolmen seoksessa olevan molybdeenin sisältävän anionin konsentraatiot.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

Nimi:

Koodi: FIN

c. Liuos sisältää alun perin $2,0 \times 10^{-7}$ M MoS_4^{2-} , joka reagoi veden kanssa suljetussa systeemissä. H_2S -tuote kerääntyy, kunnes tasapaino saavutetaan. Laske $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$:n ja kaikkien viiden molybdeeniä sisältävän anionin (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} ja MoS_4^{2-}) lopulliset tasapainokonsentraatiot. Älä huomioi H_2S :n mahdollista ionisoitumista HS^- :ksi tietyissä pH-olosuhteissa. *(Kolmasosa pisteistä annetaan systeemin määrittelevien kuuden riippumattoman yhtälön kirjoittamisesta ja kaksi kolmasosaa oikeista konsentraatioista.)*

i. Kirjoita systeemin määrittelevät kuusi riippumatonta yhtälöä.



Nimi: _____

Koodi: FIN 1

ii. Tee järkevät approksimaatiot, laske halutut kuusi konsentraatiota ja anna vastaukset kahdella merkitsevällä numerolla.

H_2S _____	MoO_4^{2-} _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	MoOS_3^{2-} _____	MoS_4^{2-} _____

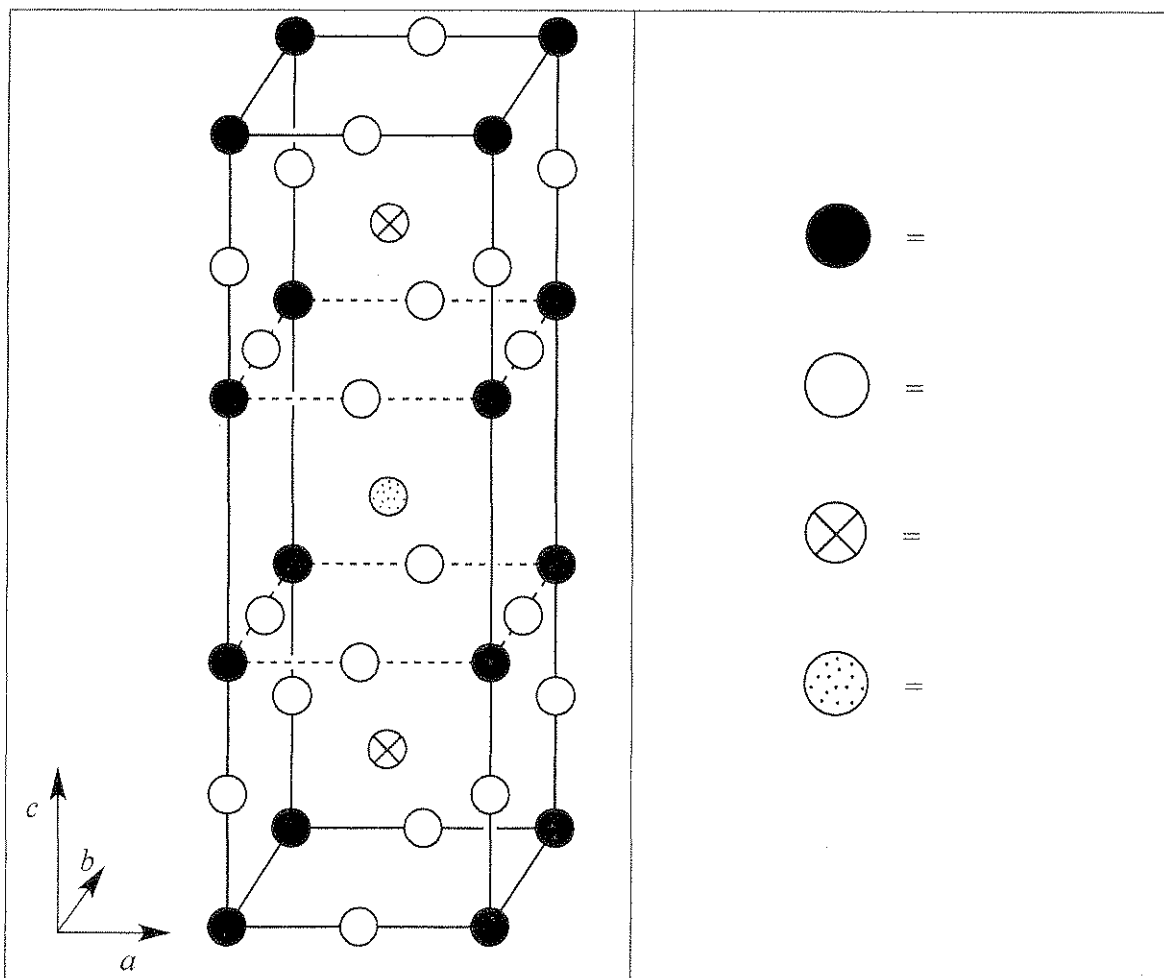
TEHTÄVÄ 4

7,8% kokonaispistemäärästä

a	B	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Tehtävä 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8%

1980-luvulla löydettiin joukko keraamisia materiaaleja, jotka ovat suprajohtavia erikoisen korkeassa 90 K:n lämpötilassa. Yksi tällainen materiaali sisältää yttriumia, bariumia, kuparia ja happea ja on nimeltään "YBCO". Sen muodollinen koostumus on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, mutta sen todellinen koostumus vaihtelee kaavan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$) mukaisesti.

a. Alla on esitetty YBCO:n idealisoidun rakenteen yksi alkeiskoppi. Tunnista, mitkä ympyrät rakenteessa vastaavat mitäkin alkuainetta.



Nimi:

Koodi: FIN-

Todellinen rakenne on ortorombinen ($a \neq b \neq c$), mutta se voidaan approksimoida tetragonaaliseksi siten, että $a \approx b \approx (c/3)$.

b. YBCO-näytteestä, jossa $\delta = 0,25$, mitattiin röntgendiffraktio Cu $K\alpha$ -säteilyllä ($\lambda = 154,2$ pm). Alimman kulman diffraktiopiikki havaittiin arvolla $2\theta = 7,450^\circ$. Oleta, että $a = b = (c/3)$ ja laske a :n ja c :n arvot.

$a =$

$c =$

c. Arvioi tämän YBCO-näytteen ($\delta = 0,25$) tiheys yksiköllä g cm^{-3} . Ellet onnistunut laskemaan a :n ja c :n arvoja kohdassa (b), käytä arvoja $a = 500$, pm ja $c = 1500$, pm.

Tiheys =

d. Kun YBCO liuotetaan 1,0 M HCl-liuokseen, havaitaan kaasukuplia (tunnistettu kaasukromatografialla O₂:ksi). Kun liuosta on keitetty 10 min liunneiden kaasujen poistamiseksi, liuos reagoi KI-liuosylimäärän kanssa muuttuen kellanruskeaksi. Tämä liuos voidaan titrata tiosulfaattiliuoksella päätepiteeseen, joka indikoidaan tärkkelyksellä. Jos YBCO lisätään Ar-atmosfäärissä suoraan liuokseen, joka on 1,0 M sekä KI:n että HCl:n suhteen, liuos muuttuu kellanruskeaksi, mutta mitään kaasunmuodostusta ei havaita.

- i. Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö nettoionimuodossa reaktiolle, jossa kiinteä YBa₂Cu₃O_{7-δ} liukenee HCl-liuokseen kehittäen O₂:a.

- ii. Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö nettoionimuodossa reaktiolle, jossa liuos kohdasta (i) reagoi KI-ylimäärän kanssa happamassa liuoksessa liunneen hapen poistamisen jälkeen.

iii. Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö nettoionimuodossa reaktiolle, jossa liuos kohdasta (ii) titrataan tiosulfaatilla ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö nettoionimuodossa reaktiolle, jossa kiinteä $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ liukenee Ar-atmosfäärissä HCl-liuokseen, joka sisältää ylimäärin KI:a.

Nimi:

Koodi: FIN.

e. YBCO:sta, jonka δ :n arvo oli tuntematon, valmistettiin kaksi identtistä näytettä. Ensimmäinen näyte liuotettiin 5 ml:aan 1,0 M HCl-liuosta, jolloin kehittyi O_2 :a. Kun kaasut oli poistettu, liuos jäädytetty ja siihen lisätty 10 ml 0,7 M KI-liuosta Ar-atmosfäärissä, titraus pääteasteeseen kulutti $1,542 \times 10^{-4}$ mol tiosulfaattia. Toinen YBCO-näyte lisättiin Ar-atmosfäärissä suoraan 7 ml:aan liuosta, joka oli 1,0 M KI:n suhteen ja 0,7 M HCl:n suhteen. Tämän liuoksen titraus kulutti $1,696 \times 10^{-4}$ mol tiosulfaattia.

i. Laske Cu:n ainemäärä kummassakin YBCO-näytteessä.

ii. Laske δ :n arvo näille YBCO-näytteille.

$\delta =$

TEHTÄVÄ 5

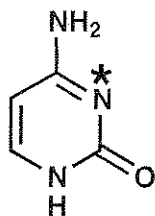
7,0 % kokonaispistemäärästä

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Tehtävä 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7,0%

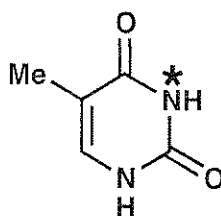
Deoksiribonukleiinihappo (DNA) on yksi elämän perusmolekyyleista. Tässä tehtävässä käsitellään tapoja, joilla DNA:n molekyyli­rakennetta voidaan muuttaa sekä luonnollisesti että ihmisen kehittämällä tavoilla.

a. Alla on esitetty pyrimidiiniemäkset sytosiini (C) ja tymiini (T). Toisessa näistä molekyy­leista N-3 atomi (merkitty kuvaan asteriksilla) on nukleofiilinen kohta, jota voidaan hyödyntää yksijuosteisen DNA-nauhan alkyloinnissa. Toisen molekyylin N-3-atomia ei voida näin hyödyntää.

i. **Valitse** (ympyröi) se emäs C tai T, jonka N-3 atomi on nukleofiilisempi.



C



T

(i)

C

T

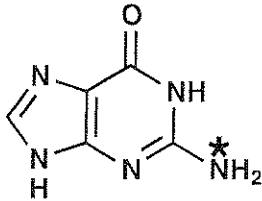
ii. **Piirrä** valitsemallesi molekyy­lille kaksi muuta resonanssirakennetta, jotka tukevat vastaustasi. Merkitse näkyviin kaikki nol­lasta poikkeavat muodolliset varaukset piirroksiisi.

(ii)

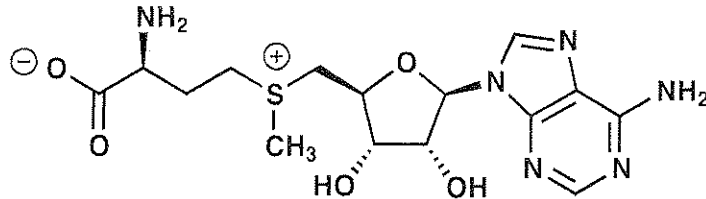
Nimi:

Koodi: FIN-

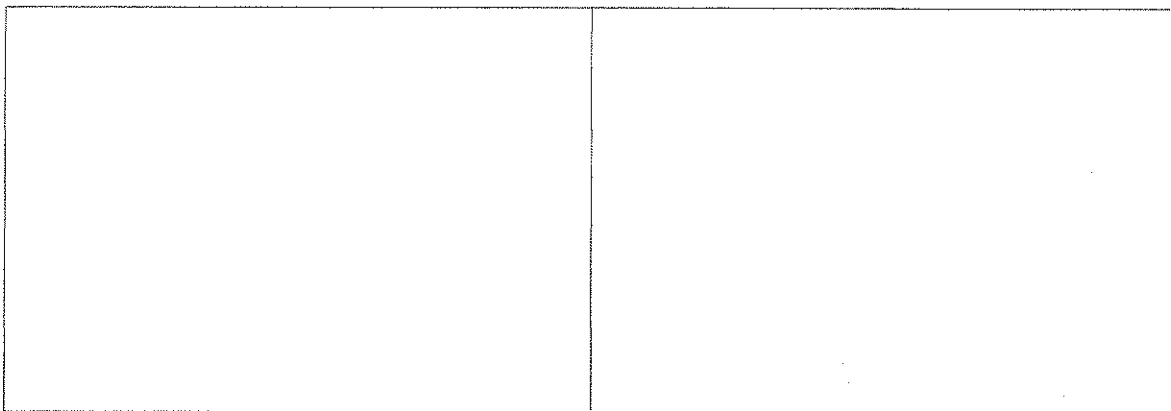
b. Yksi tavallinen DNA:n luonnollinen muunnos on guaniinin (G) asteriksilla merkityn kohdan metylointi S-adenosyyylimetioniinilla (SAM). **Piirrä** guaniinin ja SAM:n välisen reaktion kahden tuotteen rakennekaavat.



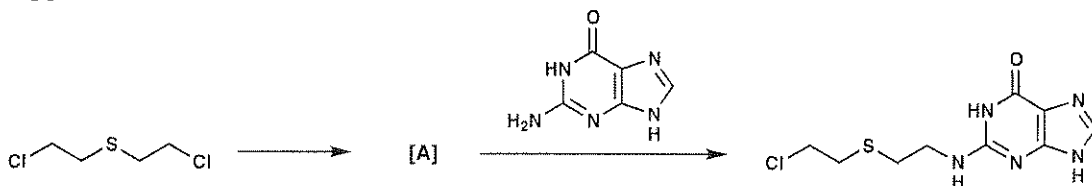
G



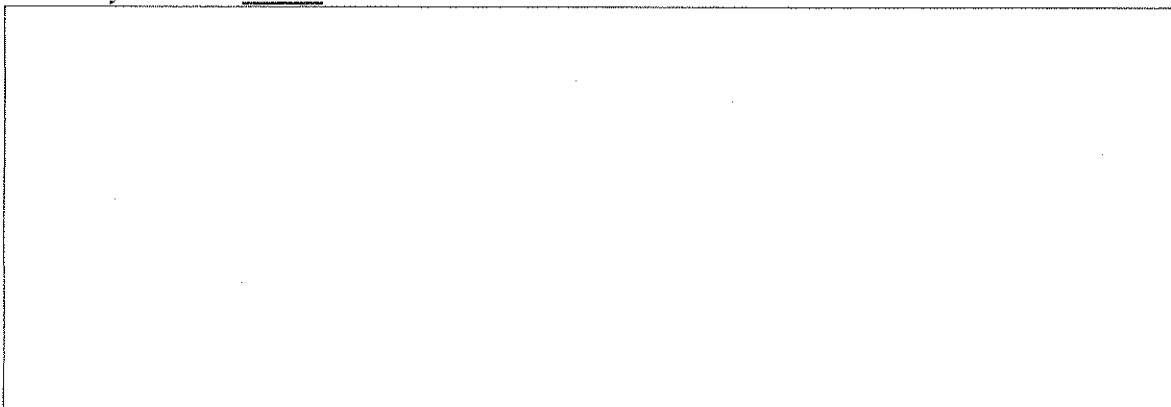
SAM



c. Yksi ensimmäisistä ihmisen kehittämistä DNA:n alkylointireagensseista oli sinappikaasu.



Sinappikaasu reagoi ensin intramolekulaarisella reaktiolla muodostaen välituotteen A. Välituote A alkyloi DNA:n, ja tuotteena saatava nukleiinihappo on esitetty yllä olevassa reaktioyhtälössä. **Piirrä** välituotteen A rakennekaava.

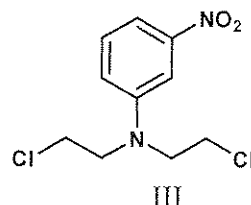
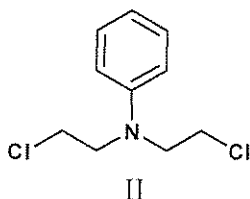
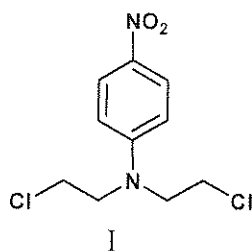


Nimi:

Koodi: FIN

d. Tyyppiä sisältävät sinappikaasut reagoivat samaan tapaan kuin rikkiä sisältävä kaasu kohdassa c. Tyypiyhdisteen reaktiivisuutta voidaan säätää muuttamalla typhen kolmatta substituenttia. Tyyppiä sisältävien sinappikaasujen reaktiivisuus kasvaa, kun keskimmäisen typpiatomin nukleofilisyys kasvaa. **Valitse** alla olevien tyyppiä sisältävien sinappikaasuryhmien reaktiivisin ja vähiten reaktiivinen yhdiste.

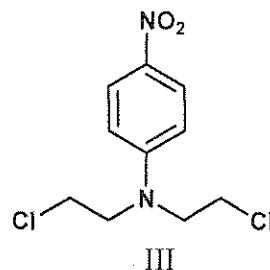
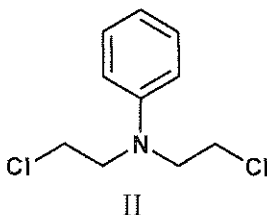
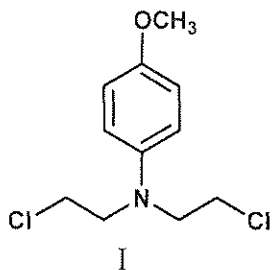
i.



Reaktiivisin:

Vähiten reaktiivinen:

ii.



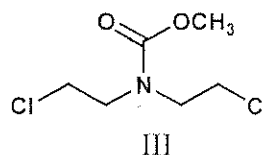
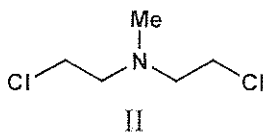
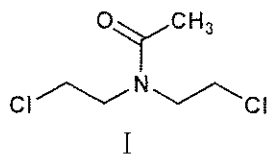
Reaktiivisin:

Vähiten reaktiivinen:

Nimi:

Koodi: FIN

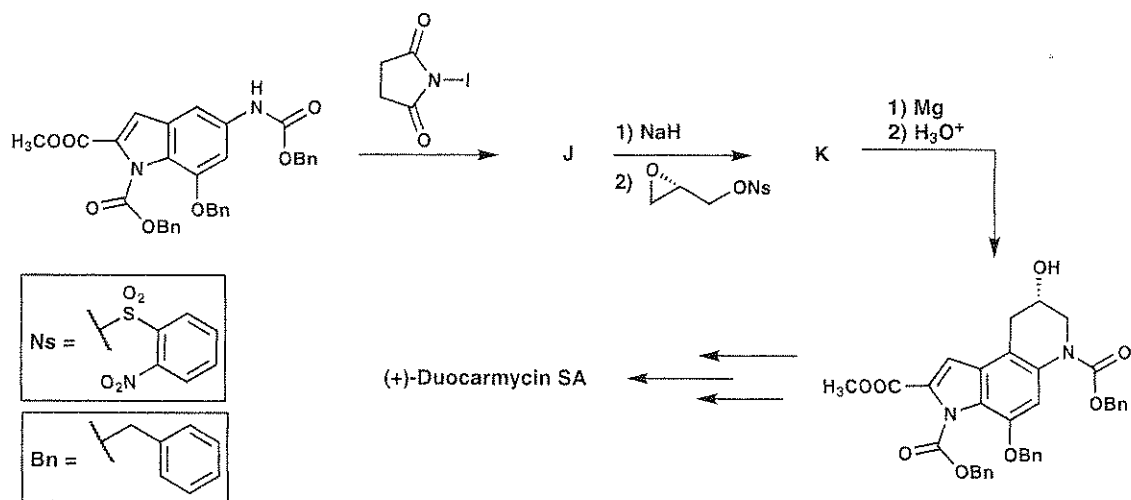
iii.



Reaktiivisin:

Vähiten reaktiivinen:

e. Joitakin luonnontuotteita voidaan käyttää alkyloimaan DNA:ta. Näin ne voivat toimia syöpälääkkeinä. Duokarmysiinit ovat eräs tällainen luonnontuoteryhmä. Alla on esitetty tällaisen tuotteen asymmetrinen totaalisynteesi. **Piirrä** eristettävissä olevien tuotteiden **J** ja **K** rakenteet.

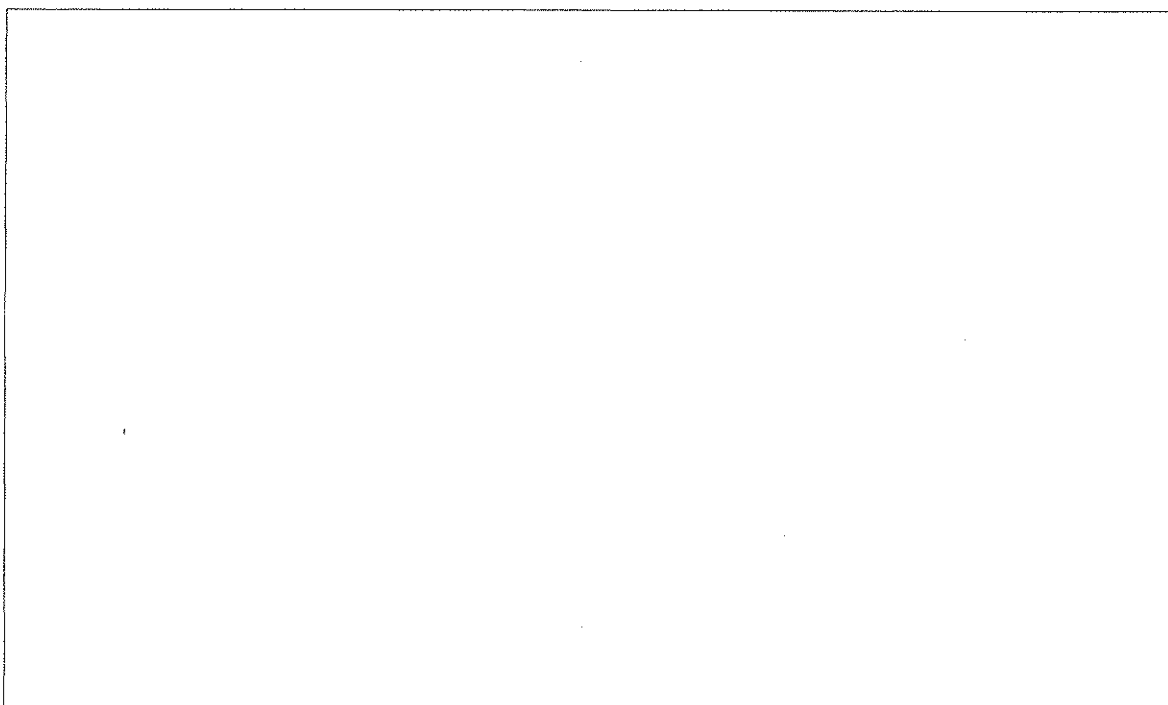
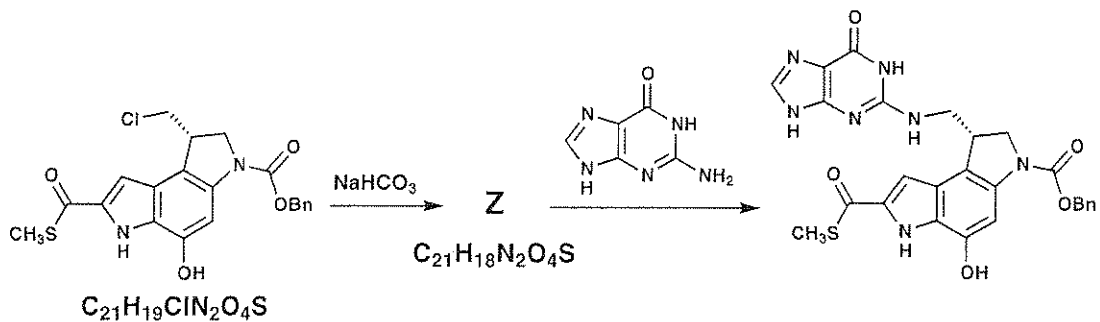


J	K
----------	----------

Nimi:

Koodi: FIN

f. Vastaavanlaisia pieniä molekyyliä on syntetisoitu duokarmysiinien toiminnan tutkimiseksi. Eräs tällainen on alla esitetty tioesteri. **Piirrä** reaktiivisen välituotteen **Z** rakennekaava.

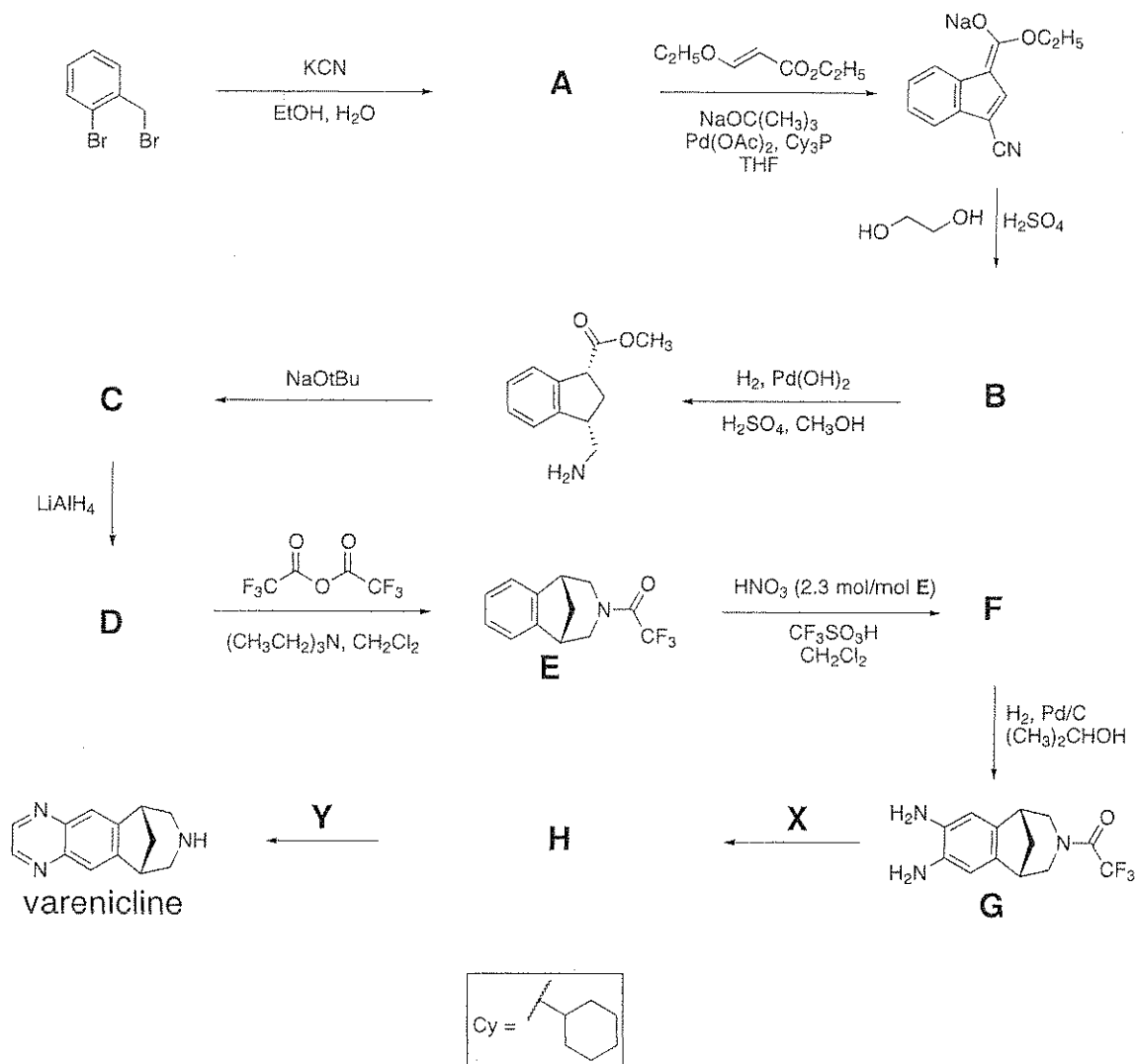


TEHTÄVÄ 6

6,6 % kokonaispistemäärästä

a	b	c	d	Tehtävä 6	
2	4	6	8	20	6,6%

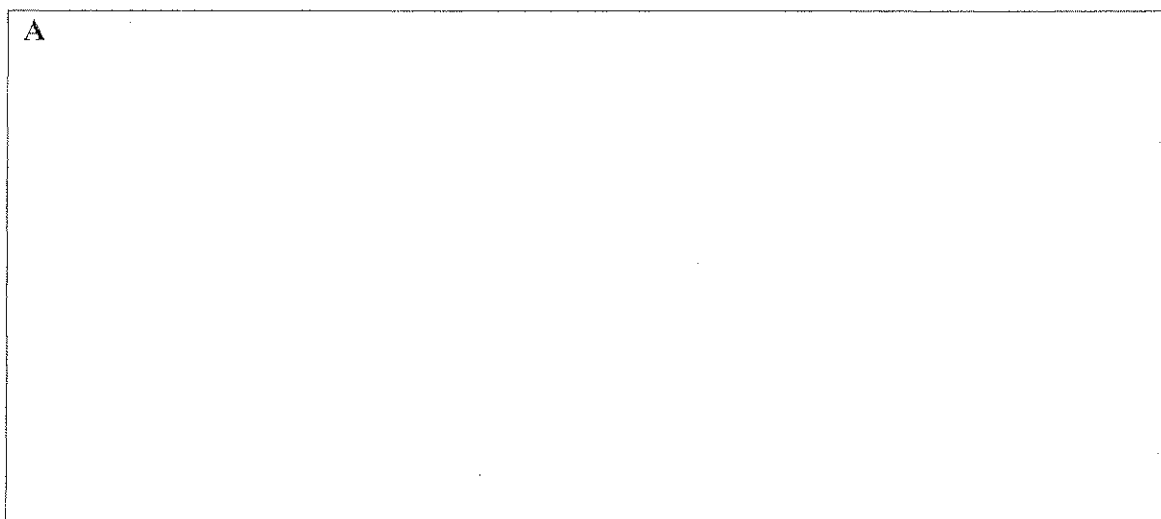
Varencikliini on nikotiiniriippuvuuteen kehitetty suun kautta otettava lääke. Sitä voidaan syntetisoida alla esitetyn kaavion mukaisesti. Kaikki kirjaimilla esitetyt tuotteet (A–H) ovat varauksettomia, eristettävissä olevia spesieksiä.



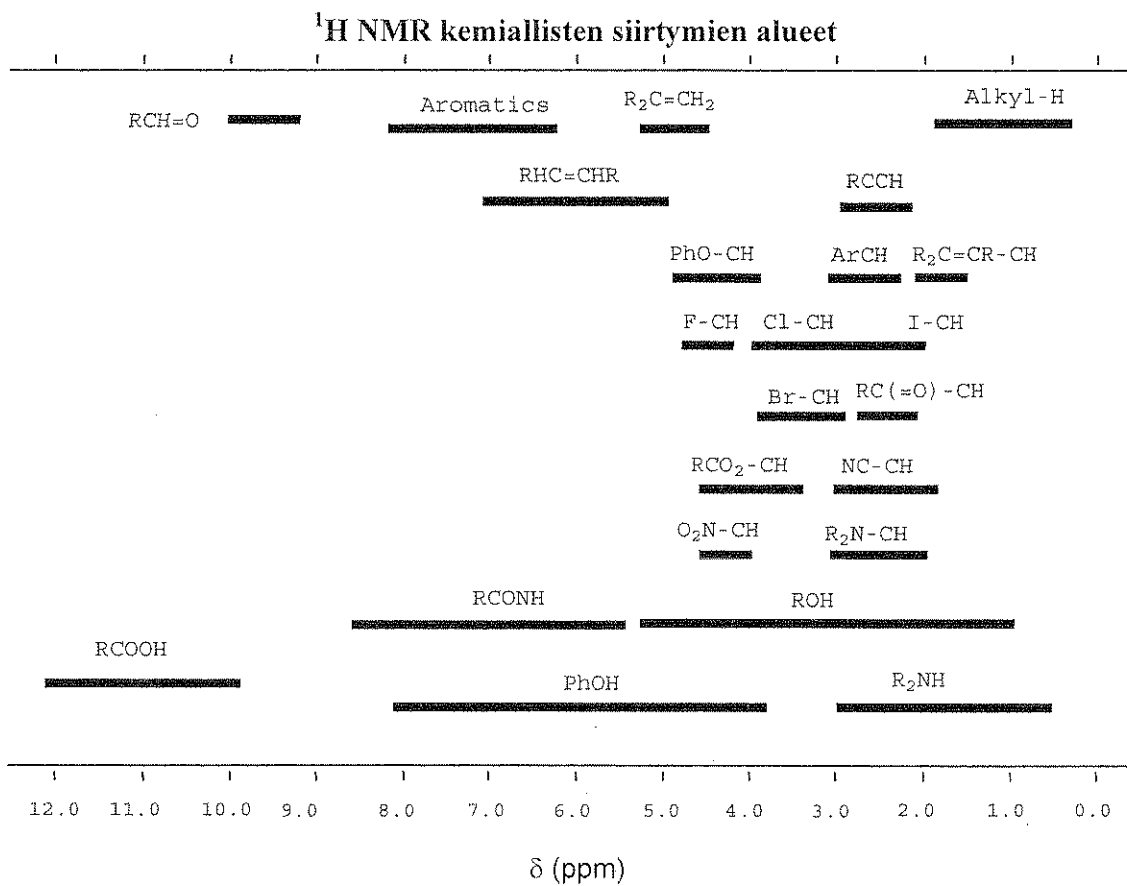
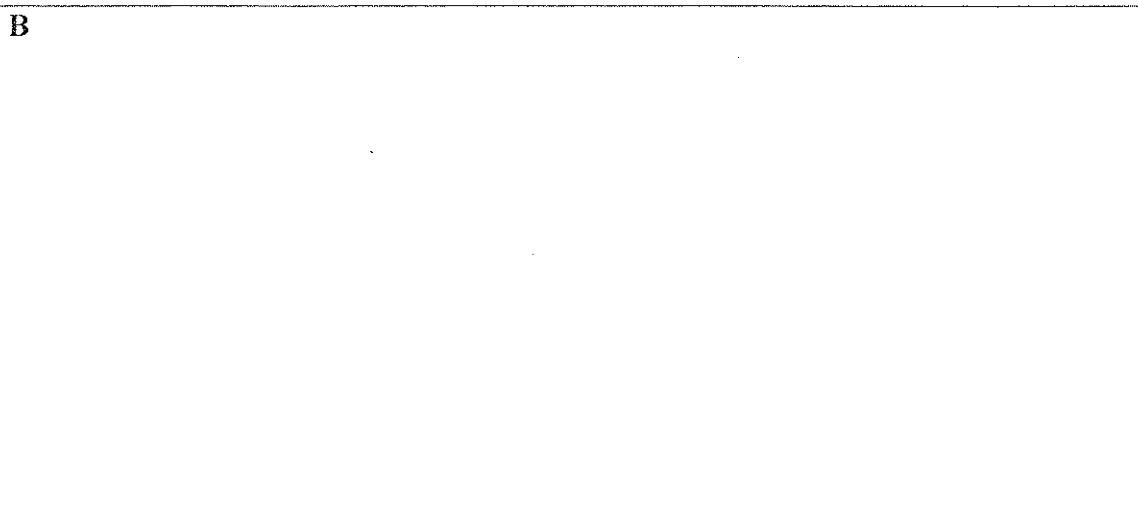
Nimi: _____

Koodi: FIN

a. Piirrä yhdisteen A rakennekaava.



b. Piirrä yhdisteelle B sellainen rakennekaava, joka on yhteensopiva seuraavien ^1H -NMR-tietojen kanssa: δ 7,75 (singletti, 1H); 7,74 (dupletti, 1H, $J = 7,9$ Hz); 7,50 (dupletti, 1H, $J = 7,1$ Hz); 7,22 (multiplletti, 2 ei-ekvivalenttia H); 4,97 (tripletti, 2H, $J = 7,8$ Hz); 4,85 (tripletti, 2H, $J = 7,8$ Hz).



Nimi:

Koodi: FIN

c. Piirrä yhdisteiden **C**, **D** ja **F** rakennekaavat.

C	D
F	

d. Piirrä reagenssien **X** ja **Y** rakennekaavat, joiden avulla yhdiste **G** voidaan muuttaa *varenkliiniksi*. Piirrä lisäksi tämän reaktion eristettävissä olevan välituotteen **H** rakennekaava.

X	Y
H	

TEHTÄVÄ 7

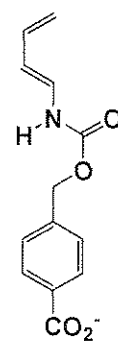
7,5 % kokonaispistemäärästä

a	b	c	d	e	f	Tehtävä 7	
9	15	8	6	8	6	52	7,5%

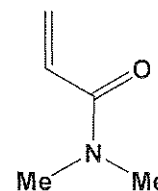
On mahdollista suunnitella entsyymi, joka sitoutuu alla oleviin substraattimolekyyleihin (dieeni ja dienofiili) ja katalysoi niiden välistä Diels-Alder-reaktiota.

a. Jos entsyymiä ei käytetä, näiden kahden molekyylin välinen Diels-Alder-reaktio voi tuottaa kahdeksan erilaista tuotetta.

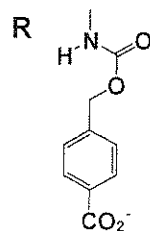
i. Piirrä alla oleviin vastausalueisiin kahden sellaisen reaktiotuotteen rakennekaavat, jotka ovat keskenään **paikkaisomeerejä**. Havainnollista piirroksessasi molempien tuotteiden stereokemiaa kiilakatkoviivamerkintää käyttäen [(—) ja (.....)]. Käytä merkintää **R** ja **R'** kuvaamaan niitä molekyylien substituentteja, jotka eivät ota osaa reaktioon (kuva alla).



diene

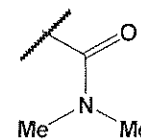


dienofiile



R

R'



--	--

Nimi:

Koodi: FIN

ii. Piirrä alla oleviin vastausalueisiin kahden sellaisen tuotteen rakennekaavat, jotka ovat keskenään **enantiomeerejä**. Havainnollista piirroksessasi molempien tuotteiden stereokemiaa kiila-katkoviivamerkintää käyttäen [(\rightarrow) ja (\cdots)]. Käytä merkintöjä **R** ja **R'** samaan tapaan kuin kohdassa (i).

--	--

iii. Piirrä alla oleviin vastausalueisiin kahden sellaisen tuotteen rakennekaavat, jotka ovat keskenään **diastereomeerejä**. Havainnollista piirroksessasi molempien tuotteiden stereokemiaa kiila-katkoviivamerkintää käyttäen [(\rightarrow) ja (\cdots)]. Käytä merkintöjä **R** ja **R'** samaan tapaan kuin kohdassa (i).

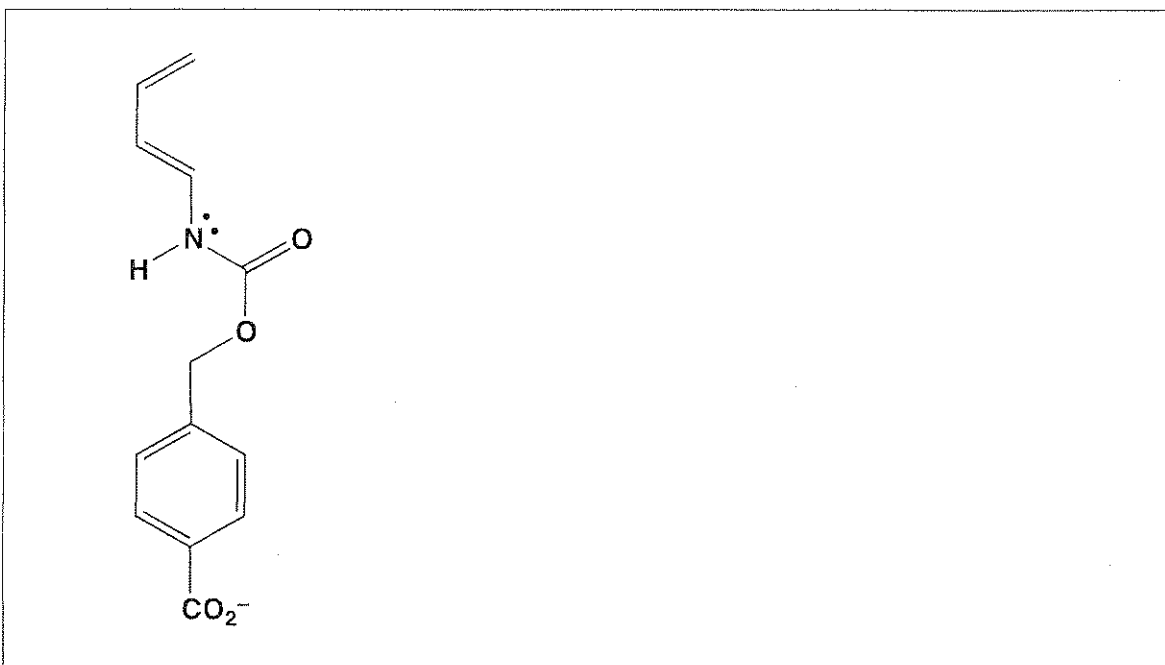
--	--

Nimi:

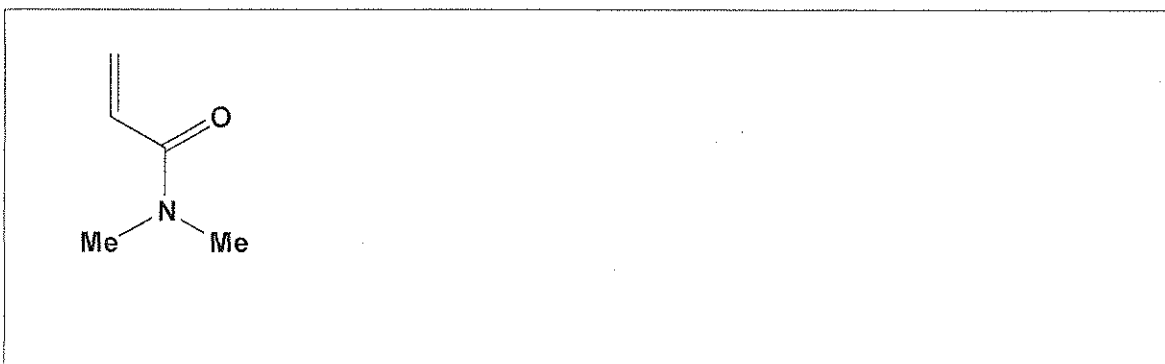
Koodi: FIN

b. Diels-Alder-reaktion reaktionopeus ja paikkaselektiivisyys riippuvat reagenssien elektronisesta yhteensopivuudesta. Kohdan (a) dieenin ja dienofiilin rakenteet on esitetty alla.

i. Ympyröi dieenin se hiiliatomi, jolla on kasvanutta elektronitiheyttä ja joka siis toimii reaktiossa elektronin luovuttajana. Piirrä lisäksi dieenille toinen resonanssirakenne, joka tukee vastaustasi. Merkitse kaikki nollasta poikkeavat muodolliset varaukset oikeille atomeille piirtämääsi resonanssirakenteeseen.



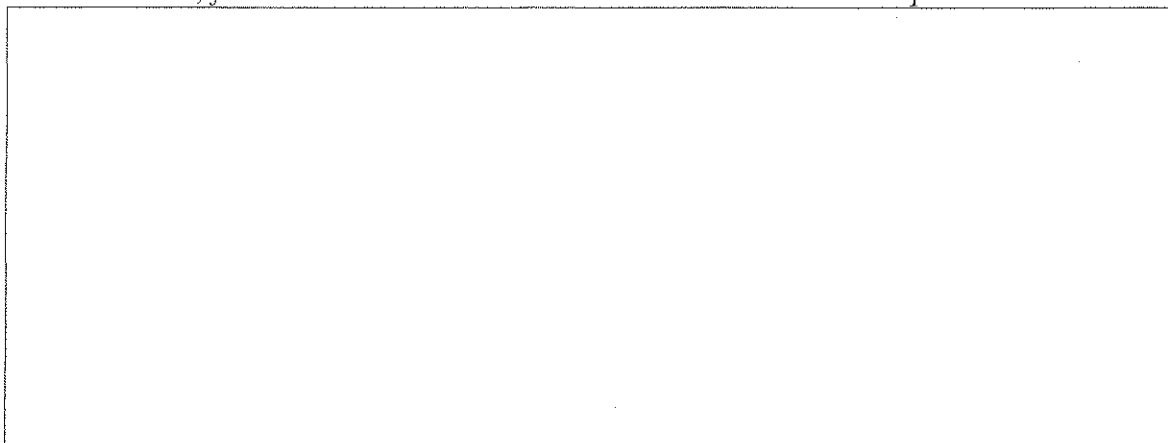
ii. Ympyröi dienofiilin se hiiliatomi, jolla on pienentynyttä elektronitiheyttä ja joka siis toimii reaktiossa elektronin vastaanottajana. Piirrä lisäksi dienofiilille toinen resonanssirakenne, joka tukee vastaustasi. Merkitse kaikki nollasta poikkeavat muodolliset varaukset oikeille atomeille piirtämääsi resonanssirakenteeseen.



Nimi:

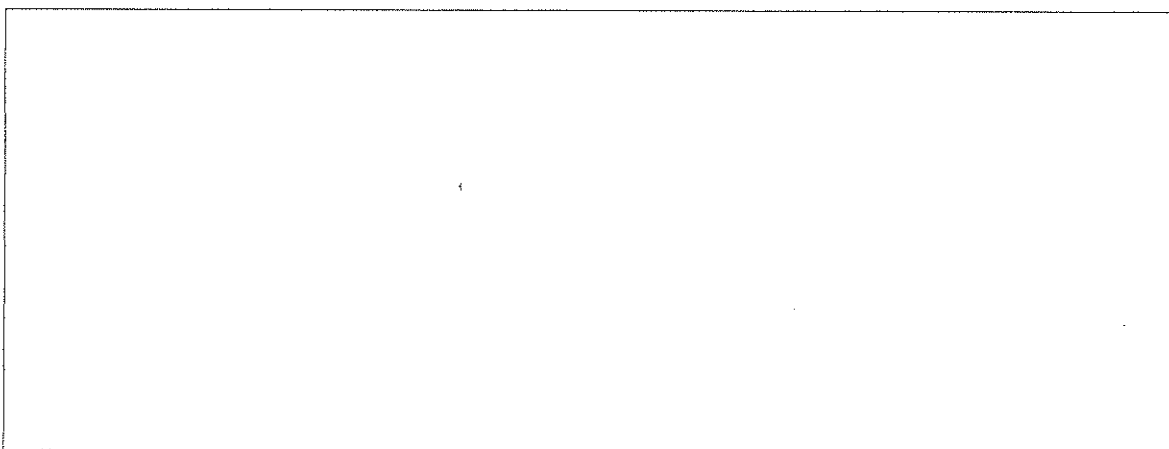
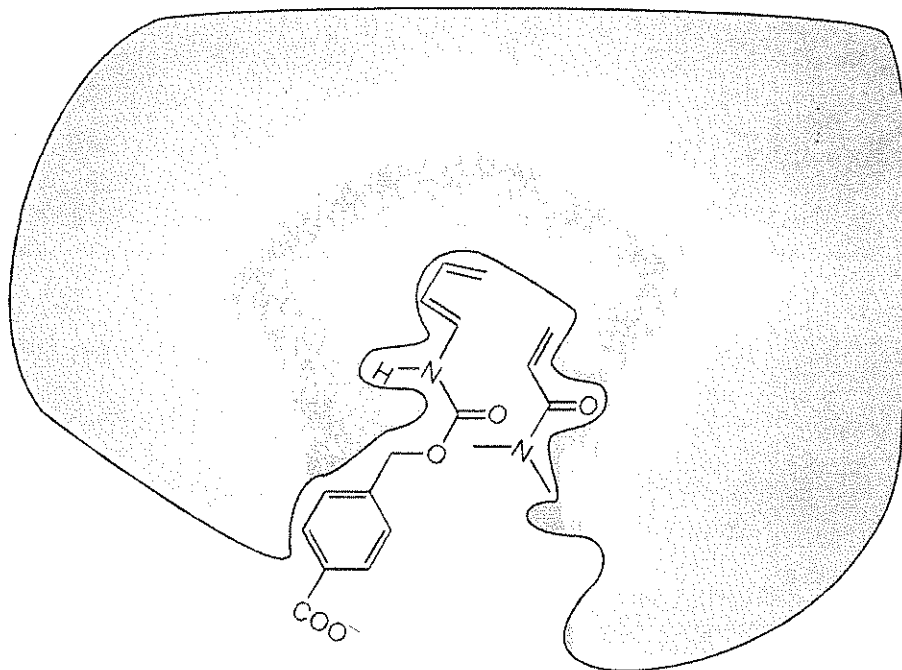
Koodi: FIN

iii. Ennusta tämän dieenin ja dienofiilin katalysoimattoman Diels-Alder-reaktion paikkaselektiivisyys kohtien **(i)** ja **(ii)** perusteella. Piirrä sen reaktiotuotteen rakennekaava, jota muodostuu eniten. Stereokemiaa ei tarvitse esittää piirroksessa.



c. Alla olevassa kuvassa näkyy Diels-Alder-reaktion lähtöaineiden sitoutuminen keinotekoiseen entsyymiin. Kuva esittää tilannetta ennen reaktion transitiotilaa. Harmaa alue esittää poikkileikkausta entsyymistä. Dienofiili sijaitsee poikkileikkaustason **alapuolella**, kun taas dieeni on leikkaustason **yläpuolella**, kun molekyylit ovat sitoutuneena entsyymin aktiiviseen kohtaan.

Piirrä alla olevaan vastauslaatikkoon sen tuotteen rakennekaava, joka syntyy entsyymin katalysoimassa reaktiossa. Havainnollista piirtämässäsi rakenteessa tuotteen stereokemiaa. Käytä merkintöjä **R** ja **R'** samaan tapaan kuin kohdassa (a).



Nimi:

Koodi: FIN

d. Alla on esitetty väitteitä liittyen entsyymeihin (sekä luonnollisiin että keinotekoisiiin). Osoita ympäröimällä, onko väite TOTTA vai TARUA.

i. Entsyymit sitoutuvat tiukemmin transiitotilaan kuin reaktion lähtöaineisiin tai tuotteisiin.

TOTTA

TARUA

ii. Entsyymit muuttavat reaktion tasapainovakiota siten, että se suosii tuotteita.

TOTTA

TARUA

iii. Entsyymikatalyytti kasvattaa aina reaktion aktivoitumisentropiaa katalysoimattomaan reaktioon verrattuna.

TOTTA

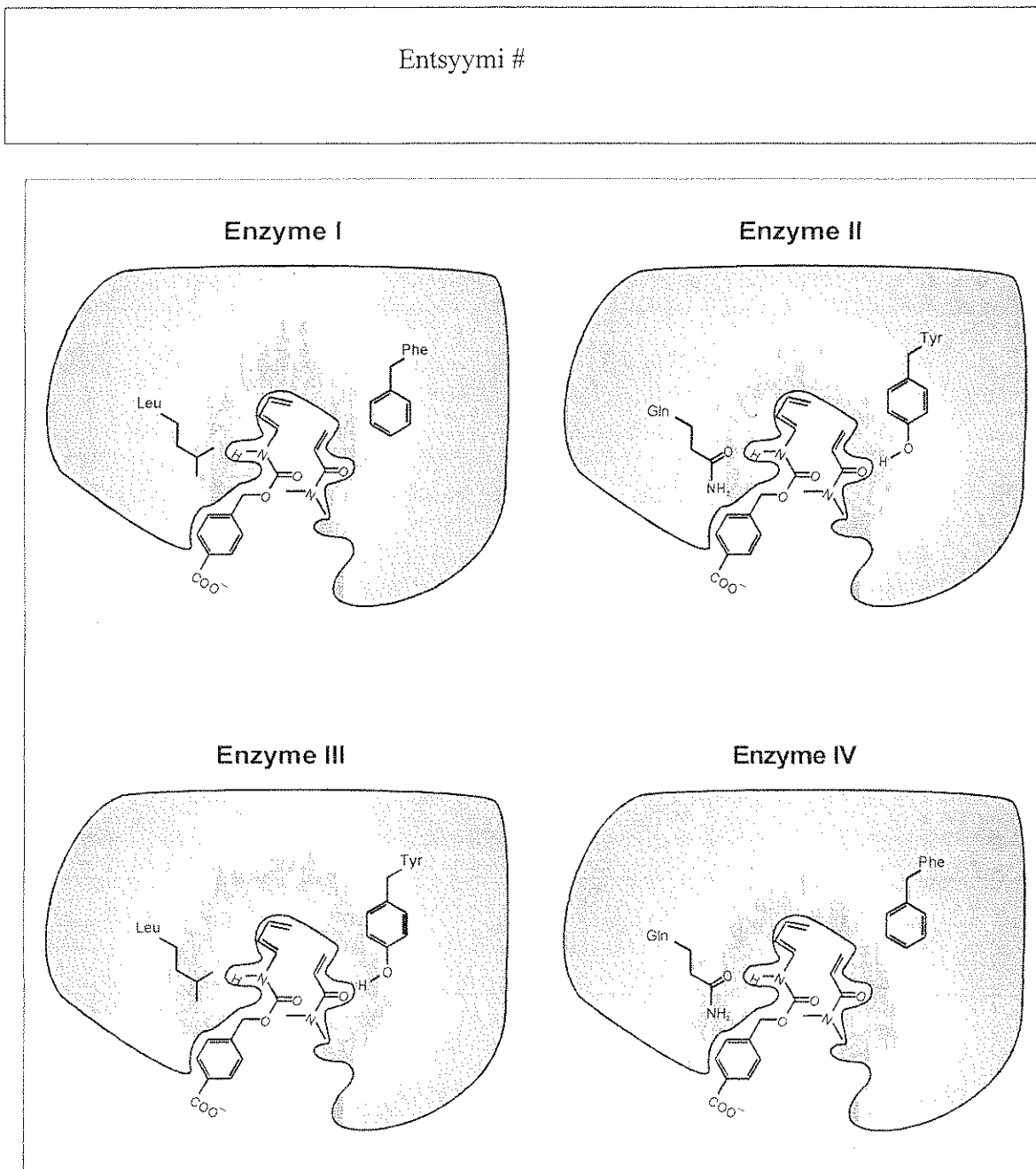
TARUA

Nimi:

Koodi: FIN

e. Keinotekoisesta entsyymistä valmistettiin muunneltuja versioita, joilla oli erilainen katalyyttinen aktiivisuus (entsyymit **I**, **II**, **III** ja **IV** kuvat alla). Kuvissa on esitetty kaksi aminohapporyhmää, jotka ovat erilaisia eri entsyymeissä. Oleta, että entsyymin funktionaaliset ryhmät ovat lähellä reagenssien vastaavia fragmentteja, kun ne muodostavat transitiotilan entsyymin aktiivisessa kohdassa.

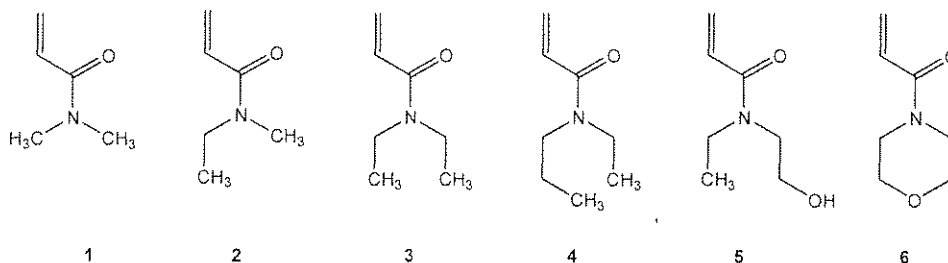
Mikä näistä neljästä entsyymistä nopeuttaisi Diel-Alder reaktiota eniten katalysoimattomaan reaktioon verrattuna?



Nimi:

Koodi: FIN

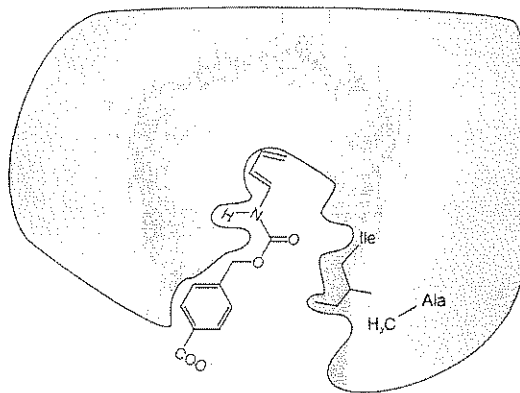
f. Keinotekkoisten entsyymien V ja VI (kuvat alla) substraattispesifisyyttä tutkittiin käyttämällä dienofiilejä 1 – 6 (kuvat alla).



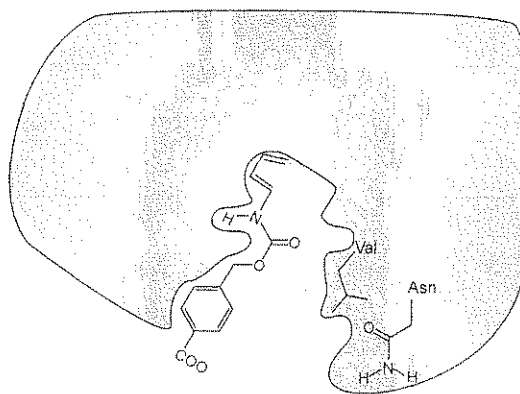
Dienofiili numero 1 reagoi nopeiten reaktiossa, jota katalysoi entsyymi V (kuva alla). Entsyymi VI katalysoi reaktiota parhaiten eri dienofiiliä käytettäessä. Mikä yllä esitetyistä kuudesta dienofiilistä reagoisi nopeiten entsyymillä VI katalysoimassa Diels-Alder-reaktiossa?

Dienofiili #

Enzyme V



Enzyme VI

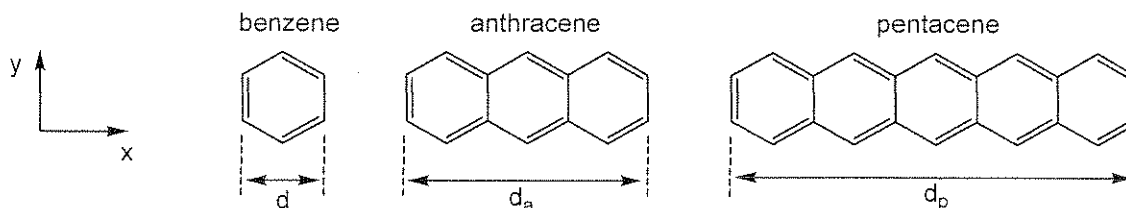


TEHTÄVÄ 8

8,3% kokonaispistemäärästä

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Tehtävä 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8,3%

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH-yhdisteet) ovat tähtien välisen aineen rakenneosia ja ilmakehän saasteita. Niitä voidaan hyödyntää orgaanisissa valoa emittoivissa diodeissa (LED). Tässä tehtävässä käsitellään niin kutsuttuja lineaarisia PAH-yhdisteitä, jotka ovat yhden bentseenirenkaan levyisiä mutta joiden pituus vaihtelee. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi bentseeni, antraseeni ja pentaseeni, joiden rakenteet on esitetty alla olevassa kuvassa. Niiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet riippuvat siitä, missä laajuudessa π -elektronipilvi on delokalisoitunut molekyylissä.



a. Bentseenirenkaan leveys $d = 240$ pm. Käytä tätä tietoa arvioimaan antraseenin d_a ja pentaseenin d_p x-akselin suunnassa (kuva yllä).

Antraseenille, $d_a =$

Pentaseenille, $d_p =$

b. Oleta yksinkertaisuuden vuoksi, että bentseenin π -elektroneja voidaan mallintaa siten, että ne sijaitsevat neliössä. Tässä mallissa PAH-yhdisteiden konjugoituneita π -elektroneja voidaan pitää vapaita hiukkasina kaksikulotteisessa suorakulmaisessa laatikossa (x,y)-tasossa.

x- ja y-akseleiden rajoittamassa kaksikulotteisessa laatikossa olevien elektronien kvantittuneet energiatilat voidaan esittää muodossa:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

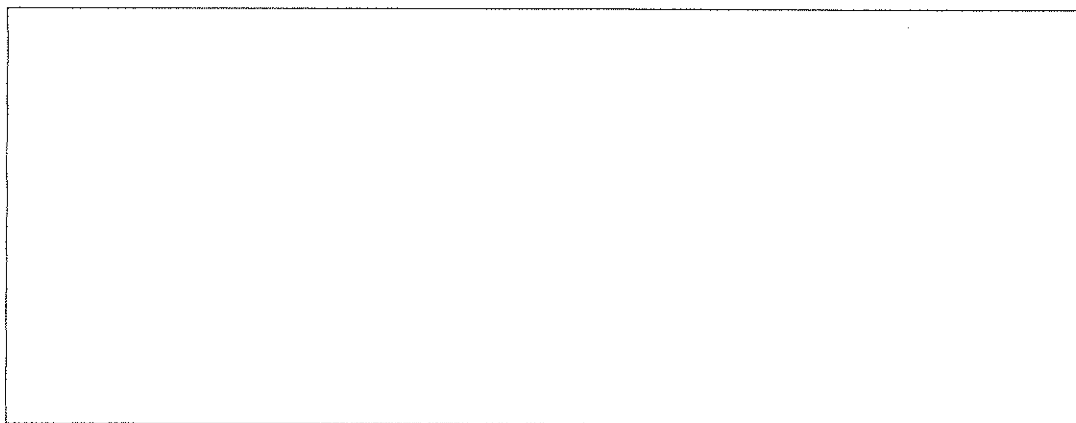
Nimi:

Koodi: FIN

Tässä yhtälössä n_x ja n_y ovat energiatilan kvanttiluvut (kokonaislukuja väliltä 1- ∞), h on Planckin vakio, m_e on elektronin massa ja L_x ja L_y ovat laatikon dimensiot.

Käsittele tässä tehtävässä PAH-yhdisteiden π -elektoneja hiukkasina kaksiulotteisessa laatikossa. Tässä tapauksessa kvanttiluvut n_x ja n_y ovat **toisistaan riippumattomia**.

i. Oleta tässä tehtävässä, että bentseenin x- ja y-dimensiot ovat molemmat yhtä suuret kuin d . Laadi yleinen lauseke PAH-yhdisteiden kvantittuneille energiatiloille kvanttilukujen n_x ja n_y , pituuden d , renkaiden määrän w ja luonnonvakioiden h ja m_e avulla.



ii. Alla on esitetty pentaseenin energiatasokaavio. Kaaviosta voidaan nähdä π -elektronien täyttämien tasojen kvalitatiiviset energiat ja kvanttiluvut n_x ja n_y , jotka muodostavat kyseisen tason. Lisäksi näkyvillä on matalin tyhjä energiataso. Elektronien spinnit on esitetty ylös- ja alaspäin osoittavilla nuolilla. Energiatasot on nimetty kvanttilukujen mukaan ($n_x ; n_y$).

Pentaseeni:

— (3; 2)
↑↓ (9; 1)
↑↓ (2; 2)
↑↓ (1; 2)
↑↓ (8; 1)
↑↓ (7; 1)
↑↓ (6; 1)
↑↓ (5; 1)
↑↓ (4; 1)
↑↓ (3; 1)
↑↓ (2; 1)
↑↓ (1; 1)

Nimi:

Koodi: FIN

Antraseenin energiatasokaavio on esitetty alla. Huomaa, että joillakin tasoilla voi olla sama energia. Täytä energiatasokaavio oikealla määrällä ylös- ja alaspäin osoittavia nuolia, jotka kuvaavat antraseenin π -elektroneja. Kuvassa tyhjät sulut kuvaavat tasojen kvanttilukuja, jotka sinun tulee määrittää. Täytä kvanttiluvut n_x ja n_y kaikille täytetyille energiatasoille ja alimmalle tyhjälle energiatasolle.

Antraseeni:

__ (;)

__ (;) __ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

iii. Laadi bentseenin energiatasokaavio tätä mallia käyttäen ja täytä sen energiatasot elektroneilla. Sisällytä kaavioosi myös alin tyhjä energiataso. Nimeä jokainen energiataso kaaviossasi vastaavilla luvuilla n_x ja n_y . Älä oleta, että tämä malli, jossa hiukkanen sijaitsee neliöllisessä laatikossa, antaa samat energiatilat kuin muut mallit.

Nimi:

Koodi: FIN

iv. PAH-yhdisteiden reaktiivisuus on usein kääntäen verrannollinen energia-aukkoon ΔE , joka saadaan alimman miehittämättömän energiatilan ja korkeimman π -elektroneilla miehitetyn energiatilan energioiden erotuksena. Laske korkeimman π -elektroneilla miehitetyn energiatilan ja alimman miehittämättömän energiatilan energioiden erotus ΔE (jouleissa) bentseenille, antraseenille ja pentaseenille. Käytä kohdissa **ii**) ja **iii**) saamiasi tuloksia antraseenille ja bentseenille. Jos et saanut näissä kohdissa tuloksia, käytä korkeimpana miehitettyä tasoa tasoa (2;2) ja alimpana miehittämättömänä tasona tasoa (3;2) [nämä eivät välttämättä vastaa todellisia arvoja].

ΔE bentseenille:

--

ΔE antraseenille:

--

ΔE pentaseenille:

--

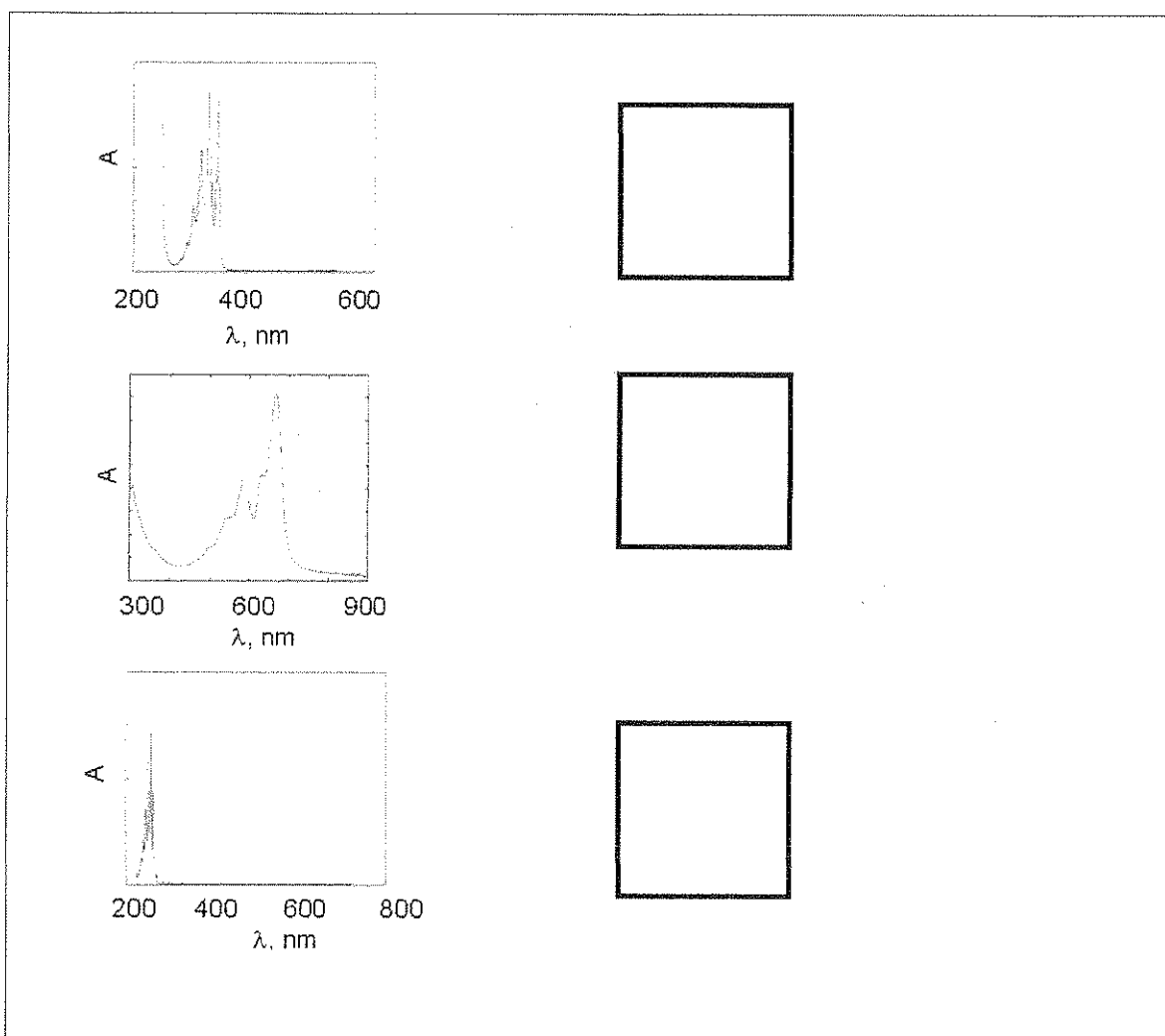
Nimi:

Koodi: FIN-

Laita benseeni (**B**), antraseeni (**A**) ja pentaseeni (**P**) kasvavan reaktiivisuuden mukaiseen järjestykseen käyttämällä vastaavia kirjaimia.

Vähiten reaktiivinen -----> Reaktiivisin

v. Bentseenin (**B**), antraseenin (**A**) ja pentaseenin (**P**) elektroniset absorptiospektrit (molaarinen absorptiokerroin aallonpituuden funktiona) on esitetty alla. Merkitse oikeanpuolisiin laatikoihin kirjaimilla **B**, **A** ja **P**, mikä molekyyli vastaa mitään spektriä kvalitatiivisesti ”hiukkanen laatikossa” -mallin mukaan.

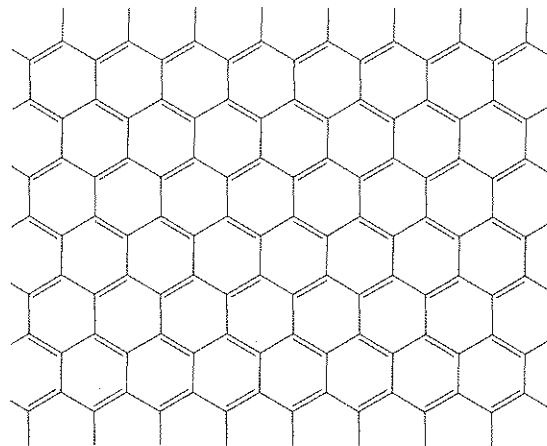


c. Grafeeni on hiiliatomien muodostama taso, joka koostuu kaksiulotteisesta hunajakenojärjestelmästä. Grafeenia voidaan pitää ääriesimerkkinä polyaromaattisista hiilivedyistä, koska sillä on käytännössä ääretön pituus ja leveys. Andrei Geim ja Konstantin Novoselov saivat 2010 fysiikan Nobel-palkinnon grafeenitutkimuksistaan.

Nimi: _____

Koodi: FIN

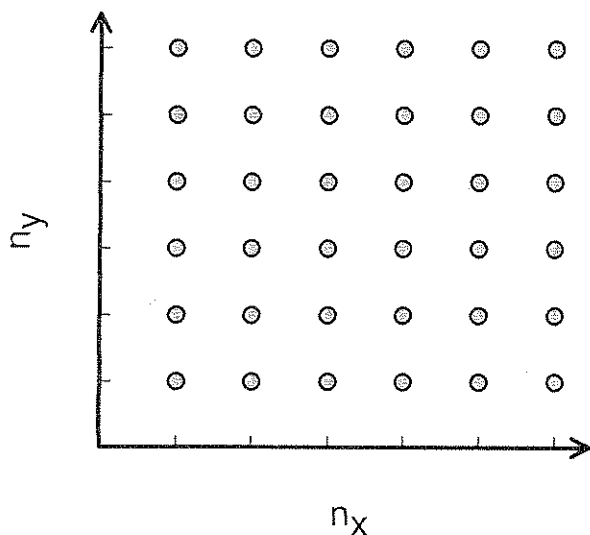
Tarkastele grafeenitasoa, jonka dimensiot ovat $L_x = 25$ nm ja $L_y = 25$ nm. Osa tästä tasosta on esitetty alla olevassa kuvassa.

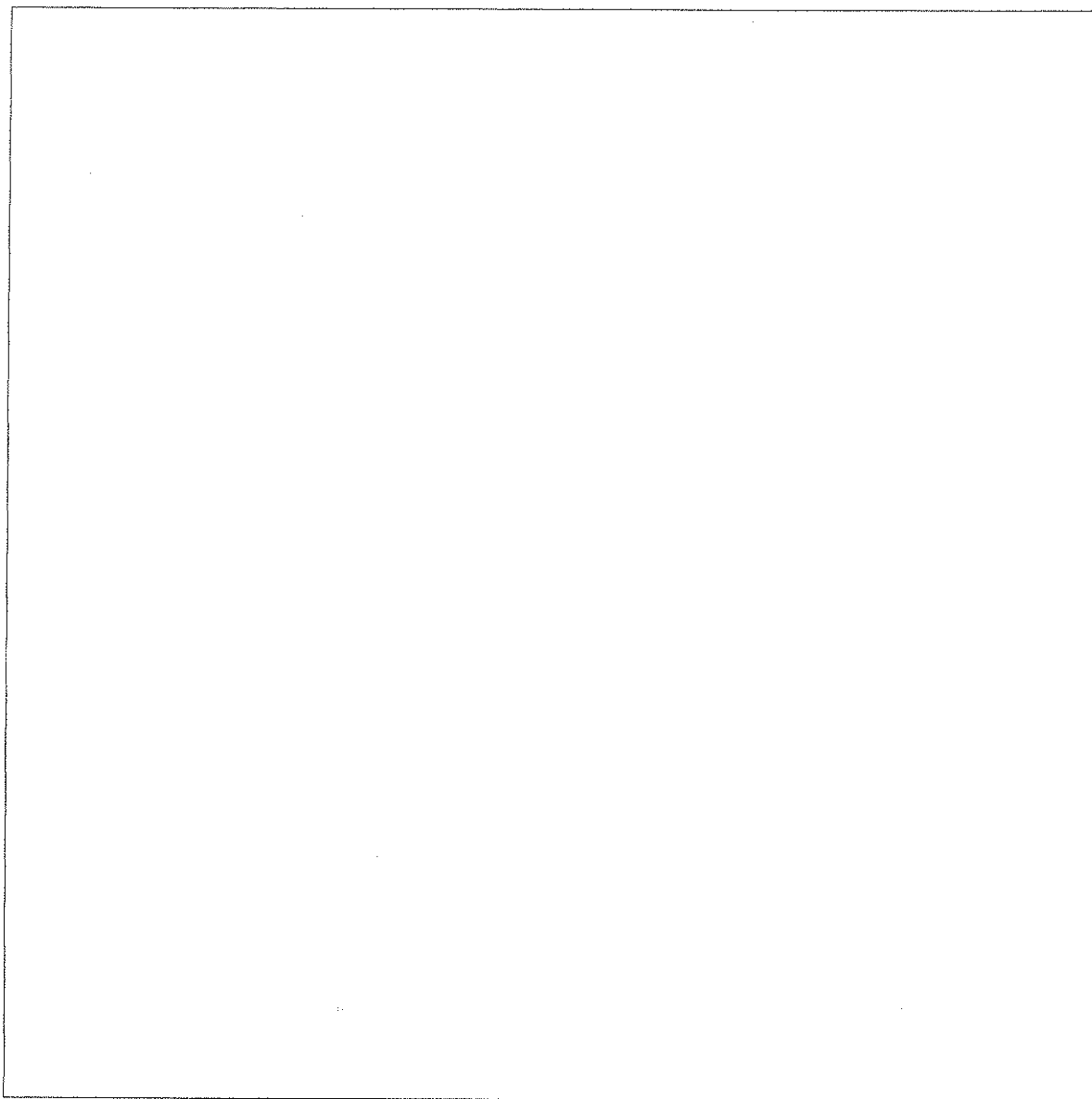


i. Yhden kuusikulmaisen hiiliyksikön pinta-ala on ~ 52400 pm². Laske π -elektronien lukumäärä grafeenitasossa, jonka ala on (25 nm x 25 nm). Tässä tehtävässä voit jättää huomiotta reunaelektronit (ne elektronit, jotka ovat kuvassa täysien kuusikulmioiden ulkopuolella).

ii. Grafeenin π -elektroneja voidaan pitää vapaina elektroneina kaksiulotteisessa laatikossa.

Systemeissä, joissa on suuri määrä elektroneja, ei ole yhtä korkeinta miehittyä energiatasoa. Sen sijaan lähes samanenergisii miehittyjä tiloja on useita, ja näiden yläpuoliset tilat ovat miehittämättömiä. Nämä korkeimmat miehityt tasot määrittävät niin kutsutun Fermi-tason. Grafeenin Fermi-taso muodostuu useista kvanttilukujen n_x ja n_y kombinaatioista. Määritä Fermi-tason energia (25 nm x 25 nm)-kokoisessa grafeenissa alimman miehitetyn tason suhteen. Alimman miehitetyn tason energia on erittäin pieni ja sen voidaan siis olettaa olevan nolla. Tämän tehtävän ratkaisemiseksi voi olla hyödyllistä esittää $(n_x; n_y)$ -kvanttitiloja pisteinä 2D-hilassa (kuva alla) ja pohtia, kuinka energiatasot on täytetty elektronipareilla. Käytä elektronien lukumääränä tulostasi kohdasta (i) tai lukua 1000 [tämä ei välttämättä vastaa todellista arvoa].





iii. Grafeenin kaltaisten materiaalien sähkönjohtokyky on kääntäen verrannollinen energiaeroon, joka saadaan alimman miehittämättömän energiatilan ja korkeimman miehitetyn energiatilan energioiden erotuksena. Käytä tietojasi PAH-yhdisteiden ja grafeenin π -elektroneista ja ennusta, onko grafeenineliön, jonka koko on (25 nm x 25 nm), sähkönjohtokyky pienempi, yhtä suuri vai suurempi kuin grafeenineliön, jonka koko on (1 m x 1 m) [samassa lämpötilassa]. Ympyröi oikea vastaus:

pienempi	yhtä suuri	suurempi
----------	------------	----------