

Kokeen lukeminen: Kilpailijoilla on 15 minuuttia aikaa lukea koetta ennen aloitusta. **Älä kirjoita tai laske mitään tänä aikana, muuten SINUT hylätään.** Kokeen virallinen englanninkielinen versio on nähtävissä pyydettyessä vain selvennystä varten.

Teoriakoe

"Bonding the World with Chemistry"

49th INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

Nakhon Pathom, Thaimaa



Yleiset ohjeet.

- **Sivut:** Tässä teoriakokeessa on 54 sivua. Tehtäviä on yhteensä 11.
- **Kokeen lukeminen:** Kilpailijoilla on 15 minuuttia aikaa lukea koetta ennen aloitusta. **Älä kirjoita tai laske mitään tänä aikana, muuten SINUT hylätään.** Kokeen virallinen englanninkielinen versio on nähtävissä pyydettäessä vain selvennystä varten.
- **Koeaika:** Kilpailijoilla on yhteensä 5 tuntia aikaa kaikkien tehtävien tekemiseen.
- **Start/Stop:** Kilpailijat voivat aloittaa työskentelyn “**Start**”-komennon jälkeen, ja heidän täytyy lopettaa heti, kun “**Stop**”-komento annetaan.
 - Työskentelyn lopettamisen viivyttäminen **yhellä minuutilla** “**Stop**”-komennon jälkeen johtaa teoriakokeen hylkäämiseen.
 - Kun “**Stop**”-komento on annettu, aseta koepaperisi kirjekuoreen ja odota työpisteelläsi. Valvoja kerää koepaperisi.
- **Vastauspaperit:** Kaikki tulokset tulee kirjata selkeästi niille varattuihin vastausalueisiin arvostelua varten. Vain kuulakärkikynällä kirjoitetut vastaukset arvostellaan.
 - Käytä vain annettuja kuulakärkikyniä.
 - Voit käyttää papereiden takasivuja suttupaperina. Näitä ei arvostella.
- **Laskin:** Käytä laskemiseen vain annettua ”49th IChO”-laskinta.
- **Avuntarve:** Jos tarvitset apua (esim. lisää välipalaa ja juomaa tai vessatauon), heiluta oranssia IChO-lippua työpisteelläsi.

Sisällysluettelo

Tehtävä	Otsikko	Sivu	% kokonaispiste- määrästä
1	Propeenin tuotanto heterogeenisillä katalyyteillä	5	6%
2	Kineettinen isotooppiefekti (KIE) ja värähdyksen nollapiste-energia (zero-point energy, ZPE)	9	6%
3	Kemiallisten reaktioiden termodynamiikka	15	6%
4	Sähkökemia	19	5%
5	Maaperän fosfaatti ja silikaatti	25	5%
6	Rauta	30	6%
7	Kemiallisten rakenteiden palapelit	35	6%
8	Piidioksidin pinta	41	5%
9	Kohti tuntematonta	45	6%
10	Alkaloidien totaalisynteesi	48	7%
11	Kierre & kiraalisuus	53	2%

Tehtävä 1

6% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 1	A			B	C	Yhteensä
	A1	A2	A3			
Max	4	1	2	7	6	20
Saatu						

Tehtävä 1: Propeenin tuotanto heterogeenisillä katalyyteillä

Propeeni on yksi Thaimaan ja koko maailman petrokemian teollisuuden arvokkaimmista kemikaaleista. Hyvä esimerkki propeenin kaupallisesta käytöstä on polypropeenin (PP) tuotanto.

Osa A.

Propeenia voidaan syntetisoida propaanin suoralla dehydrogenaatiolla heterogeenisen katalyytin läsnäollessa. Tällainen reaktio ei kuitenkaan ole taloudellinen reaktion luonteen vuoksi.

Lisätietoja: $H_{\text{sidos}}(\text{C}=\text{C}) = 1,77H_{\text{sidos}}(\text{C}-\text{C})$, $H_{\text{sidos}}(\text{H}-\text{H}) = 1,05H_{\text{sidos}}(\text{C}-\text{H})$ ja $H_{\text{sidos}}(\text{C}-\text{H}) = 1,19H_{\text{sidos}}(\text{C}-\text{C})$, missä H_{sidos} on kyseisen kemiallisen sidoksen keskimääräinen sidosentalpia.

1-A1) Mikä on propaanin suoran dehydrogenaation entalpiamuutos? Näytä laskut ja esitä vastauksesi $H_{\text{sidos}}(\text{C}-\text{C})$:n avulla.

Lasku:

1-A2) Propeenin määrän kasvattaminen vakioämpötilassa painetta kasvattamalla on vaikeaa. Mikä laki tai periaate selittää tämän parhaiten? Merkitse “Ü” **yhteen** avoimeen ympyrään.

- Boylen laki
- Charlesin laki
- Daltonin laki
- Raoultin laki
- Le Chatelierin periaate

1-A3) Systemi on alussa tasapainossa. Mikä/mitkä on/ovat oikea(t) etumerkkiyhdistelmä(t) propaanin suoran dehydrogenaation seuraaville termodynaamisille muuttujille yhtäpitävästi kysymyksen **1-A1)** kanssa? Merkitse “Ü” **yhteen tai useampaan** avoimeen ympyrään.

- | | DH | DS | DG | T^* |
|-----------------------|-----------------------------------|------|------|-----------|
| <input type="radio"/> | - | + | + | matalampi |
| <input type="radio"/> | - | + | - | korkeampi |
| <input type="radio"/> | - | - | + | matalampi |
| <input type="radio"/> | - | - | - | korkeampi |
| <input type="radio"/> | + | + | + | matalampi |
| <input type="radio"/> | + | + | - | korkeampi |
| <input type="radio"/> | + | - | + | matalampi |
| <input type="radio"/> | + | - | - | korkeampi |
| <input type="radio"/> | Mikään ylläolevista ei ole oikein | | | |

* Verrattuna alkuperäiseen lämpötilaan samassa osapaineessa

Osa B.

Parempi reaktio suuren propeenimäärän tuottamiseen on kiinteitä katalyyttejä, kuten vanadiinioksiedeja, käyttävä *hapettava dehydrogenaatio (oxidative dehydrogenation, ODH)* molekulaarisen happikaasun alla. Vaikka tämä reaktiotyyppi on edelleen vahvan tutkimuskehityksen alainen, se on suoraa dehydrogenaatiota lupaavampi propeenin tuotantomenetelmä teolliseen mittakaavaan.

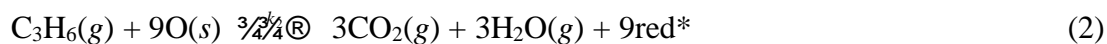
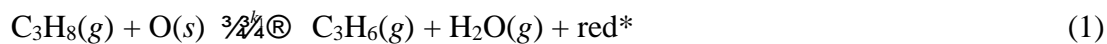
1-B) Propanin kulutuksen kokonaisnopeus reaktiossa on $r_{C_3H_8} = \frac{1}{\frac{p^o}{k_{red} p_{C_3H_8}} + \frac{p^o}{k_{ox} p_{O_2}}}$, missä

k_{red} ja k_{ox} ovat metallioksidikatalyytin propanilla pelkistämisen ja molekulaarisella hapella hapettamisen nopeusvakiot. $p^o = 1$ bar on perustilan paine. Joissakin kokeissa katalyytin hapettumisnopeus oli 100 000 kertaa suurempi kuin propanin hapettumisnopeus, ja lämpötilassa 600 K kokeellinen nopeus oli $r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_8}}{p^o}$, jossa k_{obs} on kokeellinen nopeusvakio ($0,062 \text{ mol s}^{-1}$). Jos katalyyttiä sisältävän reaktorin läpi johdetaan jatkuvasti propaania ja happea kokonaispaineella 1 bar, määritä vakioiden k_{red} ja k_{ox} arvot, kun propanin osapaine on 0,10 bar. Oleta, että propeenin osapaine on mitättömän pieni.

Lasku:

Osa C.

Metallioksidikatalyytin pinnalla on happiatomeja, jotka toimivat ODH:n aktiivisina kohtina. Kun pelkistynyttä kohtaa merkitään ”red*” ja katalyytin pinnalla olevaa happiatomia ”O(s)”, niin yksi ODH:lle ehdotetuista mekanismeista on seuraava:



Merkitsemällä $b = \frac{\text{pelkistyneiden kohtien lukumäärä}}{\text{aktiivisten kohtien kokonaislukumäärä}}$ ylläolevien kolmen

vaiheen nopeuslait ovat muotoa:

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - b),$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - b),$$

$$\text{ja } r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} b.$$

1-C) Laske tekijä b parametrien k_1 , k_2 , k_3 , $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$, $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ja p_{O_2} funktiona. Oleta, että happiatomien lukumäärä pinnalla pysyy jatkuvasti vakiona reaktion aikana.

Lasku:

Tehtävä 2

6% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 2	A								Yhteensä
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	
Max	2	2	7	3	3	1	5	1	24
Saatu									

Tehtävä 2: Kineettinen isotooppiefekti (KIE) ja värähdyksen nollapiste-energia (zero-point energy, ZPE)

ZPE:n ja KIE:n laskeminen

Kineettinen isotooppiefekti (KIE) liittyy ilmiöön, jossa reaktion nopeusvakion arvo muuttuu, kun yksi reaktioon osallistuvien molekyylien atomeista korvataan toisella saman alkuaineen isotoopilla. Kineettistä isotooppiefektiä voidaan käyttää varmistamaan, katkeaako tietyn vetyatomien sidos reaktiossa. Harmoninen värähtelijä –mallia (*the harmonic oscillator – model*) käytetään arvioimaan C-H ja C-D sidosten aktivoinnin nopeuseroa ($D = {}^2_1\text{H}$).

Harmoninen värähtelijä –mallissa värähdystaajuus (n) voidaan esittää muodossa

$$n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}},$$

missä k on voimavakio (*force constant*) ja m redusoitu massa (*reduced mass*).

Molekyylin värähdysenergiat saadaan lausekkeesta

$$E_n = \frac{\hbar \omega}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

missä n on värähdyksen kvanttiluku (mahdolliset arvot 0, 1, 2...). Alinta värähdysenergiatasoa (E_n arvolla $n = 0$) sanotaan **värähdyksen nollapiste-energiaksi ZPE** (*zero-point vibrational energy*).

2-A1) Laske sidosten C-H ja C-D redusoidut massat (m_H ja m_D) atomimassayksiköinä. Oleta, että deuteriumin massa on kaksinkertainen vedyn massa nähden.

Lasku:

[Ellet osannut ratkaista tätä kohtaa, käytä seuraavissa kohdissa arvoja $m_H = 1,008$ ja $m_D = 2,016$. Huomaa, että nämä arvot eivät välttämättä ole lähellä todellisia arvoja.]

2-A2) C-H –venytyksen ja C-D –venytyksen voimavakiot (k) ovat samat. C-H venytyksen värähdystaajuus on 2900 cm^{-1} . Määritä vastaavan venytysvärähdysten taajuus sidokselle C-D (yksikössä cm^{-1}).

Lasku:

2-A3) Laske tehtävän **2-A2)** venytysvärähdystaajuuksien avulla sidosten C-H ja C-D venytysvärähdysten nolllapiste-energiat (ZPE) yksikössä kJ mol^{-1} .

Lasku:

[Ellet osannut ratkaista tätä kohtaa, käytä seuraavissa kohdissa arvoja $ZPE_{CH} = 7,23 \text{ kJ/mol}$ ja $ZPE_{CD} = 2,15 \text{ kJ/mol}$. Huomaa, että nämä arvot eivät välttämättä ole lähellä todellisia arvoja.]

Kineettinen isotooppiefekti (KIE)

Koska ei-deuteroidun ja deuteroidun yhdisteen värähdyksen nolllapiste-energiat ovat erilaiset, yhdisteet reagoivat eri nopeuksilla.

Sellaisissa reaktioissa, joissa C-H tai C-D sidokset katkeavat, siirtymätilojen ja lopputuotteiden energiat ovat samat. Tämän vuoksi kineettiseen isotooppiefektiin vaikuttaa vain C-H ja C-D –sidosten nolllapiste-energioiden (ZPE) ero.

2-A4) Laske C-D ja C-H –sidosten sidossidossiaatioenergioiden (*bond dissociation energy*, BDE) erotus ($BDE_{CD} - BDE_{CH}$) yksikössä kJ mol^{-1} .

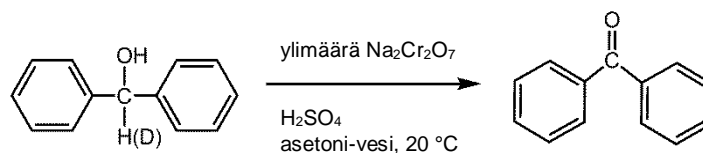
Lasku:

2-A5) Oleta, että C-H/C-D –sidosten katkeamisen aktivaatioenergia (E_a) on yhtä suuri kuin sidossidossiaatioenergia. Oleta lisäksi, että Arrheniustekijä (taajuustekijä) on sama molempien sidosten katkeamiselle. Määritä suhteellinen nopeusvakio (k_{CH}/k_{CD}) C-H/C-D –sidoksen katkeamiselle lämpötilassa $25\text{ }^\circ\text{C}$.

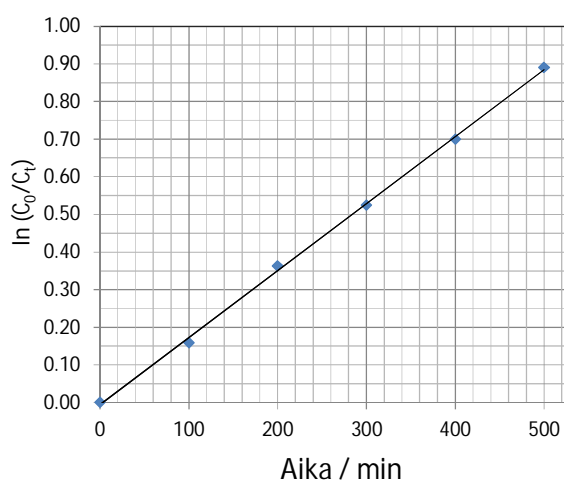
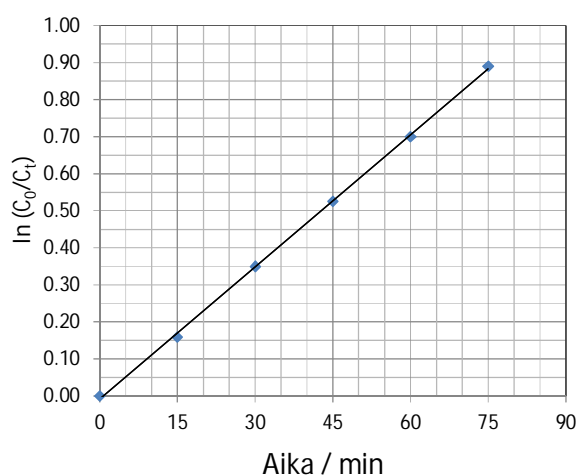
Lasku:

KIE:n hyödyntäminen reaktiomekanismitutkimuksissa

Ei-deuteroidun ja deuteroidun difenyyylimetanolin hapetusta ylimäärällä kromihappoa on tutkittu.



2-A6) Olkoon C_0 ei-deuteroidun tai deuteroidun difenyyylimetanolin alkukonsentraatio ja C_t näiden konsentraatio ajanhetkellä t . Reaktiomekanismikoe johti kahteen suoraan (Kuva 2a ja Kuva 2b), joista voitiin määrittää ensimmäisen asteen nopeusvakioiden arvot.

**Kuva 2a****Kuva 2b**

Kumpi kuvaajista kuvaa ei-deuteroidun difenyyylimetanolin hapetusreaktiota ja kumpi deuteroidun difenyyylimetanolin reaktiota?

Merkitse “Ü” oikeaan ympyrään kummallekin reaktiolle.

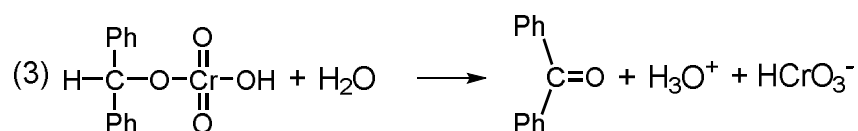
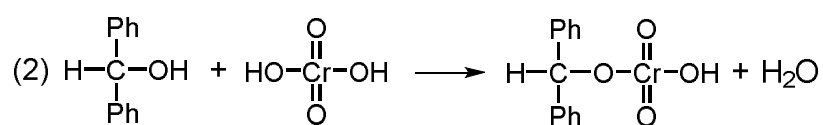
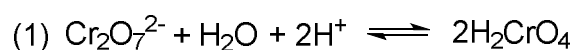
Ei-deuteroidun difenyyylimetanolin hapetus: Kuva 2a Kuva 2b

Deuteroidun difenyyylimetanolin hapetus: Kuva 2a Kuva 2b

2-A7) Määritä k_{CH} , k_{CD} (yksikössä min^{-1}), ja suhde k_{CH}/k_{CD} hapetusreaktiolle käyttäen kohdan **2-A6)** kuvaajia.

Lasku:

2-A8) Hapetusreaktiolle on esitetty seuraava mekanismi:



Mikä on reaktion nopeuden määräävä vaihe kohtien **2-A6)** ja **2-A7)** perusteella? Merkitse “Ü” oikeaan ympyrään.

- Vaihe (1)
 Vaihe (2)
 Vaihe (3)

Tehtävä 3

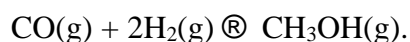
6% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 3	A			B	Yhteensä
	A1	A2	A3		
Max	7	3	8	6	24
Saatu					

Tehtävä 3: Kemiallisten reaktioiden termodynamiikka

Osa A.

Metanolia tuotetaan kaupallisesti hiilimonoksidin ja vedyn seoksesta sinkkioksidi/kuparioksidikatalyytin pinnalla:



Kaasujen perusmuodostumisentalpiat (DH_f°) ja absoluuttiset entropiat (S°) lämpötilassa 298 K ja perustilan paineessa 1 bar ovat:

Kaasu	DH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO(g)	-111	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH(g)	-201	240

3-A1) Laske reaktion DH° , DS° , DG° ja K_p lämpötilassa 298 K.

Lasku:

$$DH^\circ = \dots\dots\dots kJ$$

$$DS^\circ = \dots\dots\dots J K^{-1}$$

$$DG^\circ = \dots\dots\dots kJ$$

$$K_p = \dots\dots\dots$$

Ellet osannut ratkaista tätä kohtaa, käytä seuraavissa kohdissa arvoa $K_p = 9 \times 10^5$ (lämpötilassa 298 K).

3-A2) Kaupallinen reaktori toimii lämpötilassa 600 K. Laske K_p :n arvo tässä lämpötilassa. Oleta, että ΔH° ja ΔS° ovat lämpötilasta riippumattomia.

Lasku:

$$K_p = \dots\dots\dots$$

Ellet osannut ratkaista tätä kohtaa, käytä seuraavissa kohdissa arvoa $K_p = 1,0 \times 10^{-2}$ (lämpötilassa 600 K).

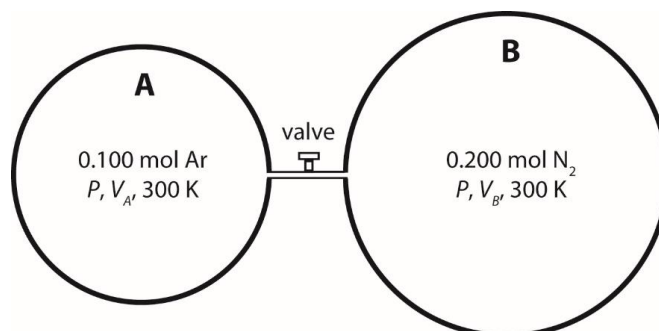
3-A3) Metanolin teollinen tuotanto perustuu siihen, että reaktorin läpi johdetaan kaasuseosta, joka sisältää 2,00 moolia H_2 :a per yksi mooli CO:a. Metanolin mooliosuus reaktorista ulos tulevassa seoksessa on 0,18. Mikä on kokonaispaine reaktorissa lämpötilassa 600 K, jos oletetaan, että tasapaino on saavutettu?

Lasku:

Kokonaispaine = bar.

Osa B.

3-B) Tarkastellaan seuraavaa suljettua systeemiä lämpötilassa 300 K. Systeemissä on kaksi suljetulla venttiilillä (tilavuus mitättömän pieni) erotettua osastoa. Osastossa A on 0,100 mol argonkaasua ja osastossa B 0,200 mol typpikaasua samassa paineessa P. Osastojen tilavuudet V_A ja V_B on valittu siten, että kaasut käyttäytyvät ideaalikaasuina.



Venttiili avataan hitaasti, ja systeemin annetaan saavuttaa tasapaino. Oleta, että kaasut muodostavat ideaalisen kaasuseoksen. Laske Gibbsin energian muutos ΔG lämpötilassa 300 K.

Lasku:

$$\Delta G = \dots\dots\dots J$$

Tehtävä 4

5% kokonaispistemäärästä

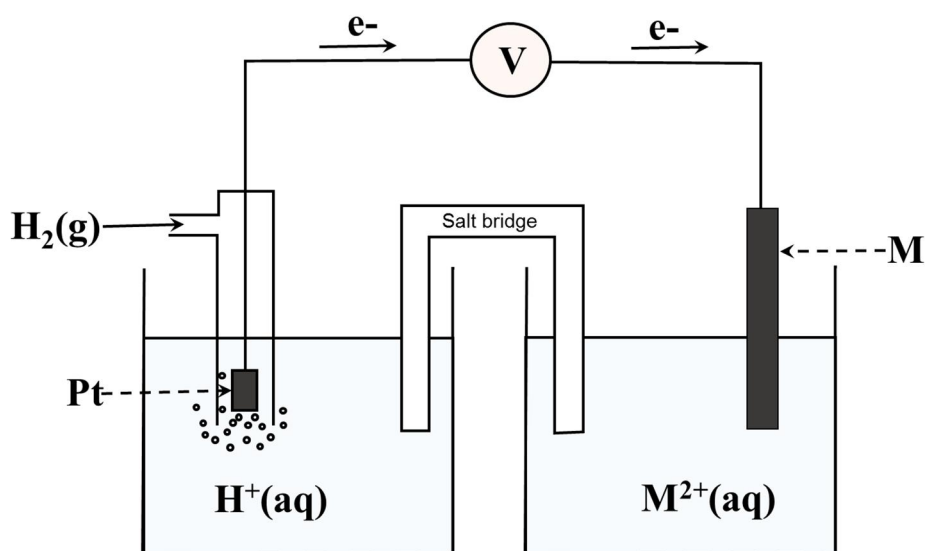
Tehtävä 4 (5%)	A				Yhteensä
	A1	A2	A3	A4	
Max	4	1	5	6	16
Saatu					

Tehtävä 4: Sähkökemia

Osa A. Galvaaninen kenno

Koe tehdään lämpötilassa 30,00 °C. Sähkökemiallisessa kennossa (**Kuva 1**) on vetypuolikenno ($\text{Pt}(s) | \text{H}_2(g) | \text{H}^+(aq)$, platinaelektrodi vetykaasulla paineistetussa puskuriliuoksessa) ja metallipuolikenno (metallilastu **M** ionin M^{2+} liuoksessa, jonka konsentraatio on tuntematon). Puolikennot on yhdistetty suolasillalla.

Huomaa: Normaalipolkistymispotentiaalit on lueteltu Taulukossa 1.



Kuva 1: Sähkökemiallinen kenno

Taulukko 1: Normaalipolkistymispotentiaali (298-308 K)

Puolireaktio	E° (V)
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,912
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2,899
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,868
$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Er}(\text{s})$	-2,000
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{s})$	-1,630
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	-1,175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,126
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ge}(\text{s})$	+0,240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0,400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0,455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0,851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1,180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2,010

4-A1) Jos kennoreaktion reaktio-osamäärä $Q = 2,18 \times 10^{-4}$ lämpötilassa $30,00\text{ °C}$, niin kennojännite on $+0,450\text{ V}$. Laske metallin **M** normaalipolkistymispotentiaalin (E°) arvo ja tunnista metalli.

Huomaa: $DG = DG^\circ + RT \ln Q$

Lasku:

Metallin **M** normaalipolkistymispotentiaali on.....V
(Vastaus kolmella desimaalilla)

Metalli **M** on

4-A2) Kirjoita sähkökemiallinen kennon spontaanin redox-reaktion tasapainotettu reaktioyhtälö.

4-A3) Kuvan 1 kennon M^{2+} -liuoksen tuntematon konsentraatio voidaan määrittää jodometrisellä titrauksella. $25,00\text{ cm}^3$ M^{2+} -liuosta otetaan erlenmeyerkolviin ja liuokseen lisätään ylimäärä KI:a. Natriumtiosulfaattia tarvitaan $25,05\text{ cm}^3$ ($0,800\text{ mol dm}^{-3}$) ekvivalenttikohdan saavuttamiseen. Kirjoita titraukseen liittyvien redox-reaktioiden yhtälöt ja laske M^{2+} -liuoksen konsentraatio.

Lasku:

M^{2+} -liuoksen konsentraatio on..... mol dm^{-3}

(Vastaus kolmella desimaalilla)

Ellet osannut ratkaista tätä kohtaa, käytä seuraavissa kohdissa M^{2+} -liuoksen konsentraation arvoa $0,950\text{ mol dm}^{-3}$.

4-A4) Jos vetykaasun paine Kuvan 1 vetypuolikennossa on 0,360 bar ja platinaelektrodi on puskuriliuoksessa, jonka tilavuus on 500 cm^3 ja joka sisältää 0,050 mol maitohappoa ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) ja 0,025 mol natriumlaktaattia ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$), on kennojännite +0,534 V. Laske puskuriliuoksen pH ja maitohapon happovakio (K_a) lämpötilassa $30,00 \text{ }^\circ\text{C}$.

Puskuriliuoksen pH:n lasku:

Puskuriliuoksen pH on
(Vastaus kahdella desimaalilla)

Ellet osannut ratkaista tätä kohtaa, käytä seuraavissa kohdissa puskuriliuoksen pH:na arvoa 3,46.

Maitohapon happovakion (K_a) laskut

Maitohapon happovakio on

Tehtävä 5

5% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 5	A		B	C		D	Yhteensä
	A1	A2		C1	C2		
Max	1	1	3	1	2	2	10
Saatu							

Tehtävä 5: Maaperän fosfaatti ja silikaatti

Maaperän fosfori määritetään yleensä happamalla ja emäksisillä reagensseilla tehtävillä peräkkäisillä erotuksilla. Maaperänäyte analysoitiin seuraavasti:

Osa A. Fosfaatin (PO_4^{3-}) ja silikaatin (SiO_4^{4-}) kokonaismäärän määrittäminen

5,00 g maaperänäytteestä liuotettiin kaikki fosfaatti ja silikaatti, ja liuoksen lopputilavuus säädettiin $50,0 \text{ cm}^3$:ksi. Liuoksesta analysoitiin fosforin ja piin kokonaismäärät. Fosforin konsentraatioksi saatiin $5,16 \text{ mg dm}^{-3}$ ja piin konsentraatioksi $5,35 \text{ mg dm}^{-3}$.

5-A1) Laske PO_4^{3-} :n massa milligrammoina 1,00 g:ssa maaperänäytettä.

Lasku:

\ 1 g maaperänäytettä sisältää $\text{PO}_4^{3-} =$ _____ mg (Vastaus kolmella desimaalilla)

5-A2) Laske SiO_4^{4-} :n massa milligrammoina 1,00 g:ssa maaperänäytettä.

Lasku:

\ 1 g maaperänäytettä sisältää $\text{SiO}_4^{4-} =$ _____ mg (Vastaus kolmella desimaalilla)

Osa B. PO₄³⁻:n määrittäminen happoliuoksesta

Fosfaatti voidaan määrittää happoliuoksesta molybdeenisininen-menetelmällä. Menetelmässä yksi mooli fosfaattia muuttuu yhdeksi mooliksi molybdeenisininen-yhdistettä. Absorbanssi (A) ja transmittanssi (T) mitataan aallonpituudella 800 nm. Molybdeenisininen-yhdisteen molaarinen absorptiokerroin on 6720 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ ja kaikki mittaukset tehdään 1,00 cm kyvetissä.

Transmittanssi ja absorbanssi ovat:

$$T = I / I_0$$

$$A = \log (I_0 / I)$$

missä I on näytteen läpi menevä valon intensiteetti ja I₀ näytteeseen tulevan valon intensiteetti.

5-B1) Tutkiessaan näyteliuosta, joka sisälsi suurehkon määrän fosfaattia, thaimaalainen tutkija nollasi absorbanssin liuoksella, joka sisälsi jo 7,5 x 10⁻⁵ mol dm⁻³ molybdeenisininen-yhdistettä. Tämän jälkeen hän sai näyteliuoksen transmittanssiksi 0,55. Laske näyteliuoksen fosfaattikonsentraatio yksikössä mol dm⁻³.

Lasku:

\ fosfaatin konsentraatio = _____ mol dm⁻³

Osa C. PO_4^{3-} :n ja SiO_4^{4-} :n määrittäminen emäksisestä liuoksesta

Sekä fosfaatti- että silikaatti-ionit reagoivat molybdaatin kanssa emäksisessä liuoksessa muodostaen keltaiset molybdofosfaatin ja molybdosilikaatin. Pelkistämällä nämä askorbiinihapolla saadaan voimakkaanväriset molybdeenisininen-yhdisteet. Molemmilla komplekseilla on maksimiabsorptio aallonpituudella 800 nm. Viinihapon lisääminen estää silikaatin häiritsevän vaikutuksen fosfaatin määrittämisessä.

Fosfaattistandardeja valmistetaan viinihapolla ja ilman sitä. Silikaattistandardeihin ei lisätä viinihappoa. Näistä kalibraatiokäyristä saadut suoran yhtälöt ovat:

Olosuhteet	Suoran yhtälöt
Fosfaatti viinihapon kanssa ja ilman	$y = 6720x_1$
Silikaatti ilman viinihappoa	$y = 868x_2$

y on absorbanssi aallonpituudella 800 nm,

x_1 on fosfaatin konsentraatio (mol dm^{-3})

x_2 on silikaatin konsentraatio (mol dm^{-3})

Emäksisen maaperänäyteuutteen absorbanssi aallonpituudella 800 nm on viinihappokäsittelyn jälkeen 0,267 ja ilman viinihappokäsittelyä 0,510.

5-C1) Laske maaperänäyteuutteen fosfaattikonsentraatio yksikössä mol dm^{-3} ja vastaava fosforikonsentraatio yksikössä mg dm^{-3} .

Lasku:

$$\backslash \text{ PO}_4^{3-}\text{:n konsentraatio} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\backslash \text{ P:n konsentraatio} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg dm}^{-3}$$

(Vastaus kahdella desimaalilla)

5-C2) Laske emäksisen maaperänäyteutteen silikaattikonsentraatio yksikössä mol dm^{-3} ja vastaava piikonsentraatio yksikössä mg dm^{-3} .

Lasku:

\ SiO_4^{4-} :n konsentraatio = _____ mol dm^{-3}

(Vastaus kahdella desimaalilla)

\ Si:n konsentraatio = _____ mg dm^{-3}

(Vastaus kahdella desimaalilla)

Osa D. Ammoniumfosfomolybdaatin esikonsentroidi

100 cm³ ammoniumfosfomolybdaatin ((NH₄)₃PMo₁₂O₄₀) vesiliuosta uutetaan 5,0 cm³:lla orgaanista liuotinta. Orgaaninen liuotin-vesi jakautumisvakio (K_{ow}) on yhdisteen konsentraatio orgaanisessa faasissa (c_o) jaettuna yhdisteen konsentraatiolla vesifaasissa (c_w). Ammoniumfosfomolybdaatin K_{ow} on 5,0. Ammoniumfosfomolybdaatin molaarinen absorptiokerroin orgaanisessa faasissa on 5000 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹.

5-D) Laske fosforin massa (yksikössä mg) koko alkuperäisessä vesiliuoksessa, kun orgaanisen faasin absorptio on 0,200. Kyvetin leveys on 1,00 cm.

Lasku:

\ P:n massa koko alkuperäisessä vesiliuoksessa = _____ mg

Tehtävä 6

6% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 6 (6%)	A		B			C		Yhteensä
	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2	
Max	3	8	4	3.5	5	2	4	29.5
Saatu								

Tehtävä 6: Rauta

Rauta (Fe) on maapallon kuoren 4. yleisin alkuaine, ja sitä on käytetty yli 5 000 vuoden ajan.

Osa A.

Puhdas rauta hapettuu helposti, mikä rajoittaa sen käyttöä. Alkuainetta **X** voidaan seostaa rautaan parantamaan raudan kestävyyttä hapettumista vastaan.

6-A1) Alla on tietoja alkuaineesta **X**:

- (1) Ensimmäisessä ionisaatiossa poistuu elektroni, jonka kvanttiluvut ovat $n_1 = 4 - l_1$.
- (2) Toisessa ionisaatiossa poistuu elektroni, jonka kvanttiluvut ovat $n_2 = 5 - l_2$.
- (3) Alkuaineen **X** atomimassa on pienempi kuin raudan.

Mikä on alkuaine **X**?

(Vastaa kirjoittamalla oikea jaksollisen järjestelmän symboli.)

6-A2) Sekä rauta että alkuaine **X** kiteytyvät tilakeskeiseen kuutiolliseen rakenteeseen. Jos Fe-atomeja mallinnetaan kovina palloina, Fe-atomit vievät yksikkökopista tilaa $1,59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. Alkuaineen **X** yksikkökopin tilavuus on $0,0252 \text{ nm}^3$. Alkuaineet voivat muodostaa kiinteän liuoksen, kun $DR = \left(\frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$ on pienempi tai yhtä suuri kuin 15. Tässä R_X ja R_{Fe} ovat alkuaineiden **X** ja Fe atomisäteet. Voivatko alkuaine **X** ja Fe muodostaa kiinteän liuoksen? Näytä laskut. **Ilman laskuja ei anneta pisteitä.** Pallon tilavuus on $4\pi r^3/3$.

Vastaus (Merkitse \checkmark oikeaan laatikkoon)

Kyllä (DR \leq 15)

Ei (DR > 15)

Lasku

$R_{Fe} = \dots\dots\dots \text{nm}$

$R_X = \dots\dots\dots \text{nm}$

DR = $\dots\dots\dots$

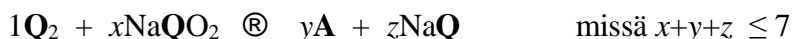
Osa B.

Luonnonvesissä rauta esiintyy muodossa $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, joka koostuu ioneista Fe^{2+} ja HCO_3^- . Rauta voidaan poistaa vedestä hapettamalla $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ liukenemattomaksi yhdisteeksi $\text{Fe}(\text{OH})_3$, joka voidaan suodattaa pois.

6-B1) Fe^{2+} voidaan hapettaa KMnO_4 :lla emäksisissä olosuhteissa, jolloin muodostuu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja MnO_2 saostumat. Kirjoita tasapainotettu nettoionimuotoinen reaktioyhtälö tälle reaktiolle (emäksisissä olosuhteissa).

Näissä olosuhteissa HCO_3^- -ionit muuttuvat CO_3^{2-} -ioneiksi. Kirjoita tasapainotettu nettoionimuotoinen reaktioyhtälö tälle reaktiolle (emäksisissä olosuhteissa).

6-B2) Kovalenttinen yhdiste **A**, joka sisältää enemmän kuin 2 atomia ja on potentiaalinen hapetin, voidaan valmistaa reaktiolla, jossa kaksiatominen halogeenimolekyyli (Q_2) ja NaQO_2 reagoivat:



missä x , y ja z ovat tasapainotetun reaktioyhtälön kertoimet. Kaikista binäärisistä vedyn ja halogeenien yhdisteistä yhdisteellä HQ on alin kiehumispiste. Määritä **Q**. Jos yhdisteellä **A** on pariton elektroni, piirrä yhdisteen **A** Lewis-rakenne siten, että kaikilla atomeilla muodollinen varaus on nolla.

(Vastaa kirjoittamalla oikea jaksollisen järjestelmän symboli.)

Q =

Yhdisteen **A** Lewis-rakenne

Mikä on yhdisteen **A** molekyyliamuoto? (Merkitse \checkmark oikeaan laatikkoon.)

lineaarinen taipunut rengas tetraedrinen trigonaalinen taso jokin muu

6-B3) Yhdiste **D** on epästabiili hapetin, jota voidaan käyttää $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$:n poistamiseen luonnonvesistä. Se koostuu alkuaineista **G**, **Z** ja vety. Alkuaineen **Z** hapetusluku on +1. Tässä yhdisteessä vety on liittynyt siihen alkuaineeseen, jolla on joukon suurin elektronegatiivisuus. Alla on tietoja alkuaineista **G** ja **Z**:

- (1) **G** esiintyy normaalitilassaan diatomisena molekyylinä G_2 .
- (2) Alkuaineella **Z** on yksi protoni vähemmän kuin alkuaineella **E**. Alkuaine **E** esiintyy kaasuna standardiolosuhteissa. Z_2 on haihtuva kiinteä aine.
- (3) Omalaatuisella yhdisteellä EG_3 on pyramidinen rakenne.

Tunnista alkuaineet **G** ja **Z**, ja piirrä yhdisteen **D** rakenne.

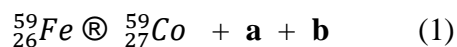
(Vastaa kirjoittamalla oikea jaksollisen järjestelmän symboli.)

G = **Z** =

Yhdisteen **D** rakenne.

Osa C.

^{59}Fe on radiofarmaseuttinen isotooppi, jota käytetään pernan rauta-aineenvaihdunnan tutkimiseen. Tämä isotooppi hajoaa isotoopiksi ^{59}Co seuraavasti:



6-C1) Mitä ovat yhtälön (1) **a** ja **b**? (Merkitse \checkmark oikeisiin laatikkoihin.)

protoni	neutroni	beta	positroni	alfa	gamma

6-C2) Jos isotooppi ^{59}Fe jätetään hajoamaan 178 päiväksi, joka on n kertaa isotoopin puoliintumisaika ($t_{1/2}$), isotooppien ^{59}Co ja ^{59}Fe moolisuhde on 15:1. Jos n on kokonaisluku, mikä on isotoopin ^{59}Fe puoliintumisaika (päivissä)? Näytä laskut.

Lasku:

Isotoopin ^{59}Fe puoliintumisaika =päivää (1 desimaali)

Tehtävä 7

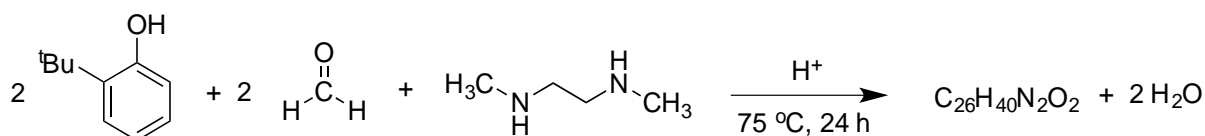
6% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 7 (6%)	A					Yhteensä
	A1	A2	A3	A4	A5	
Max	4.5	1.5	6	6	2	20
Saatu						

Tehtävä 7: Kemiallisten rakenteiden palapelit

Titaanikomplekseja on tutkittu niiden kasvaimiin vaikuttavien ominaisuuksien vuoksi. Monet tekijät, kuten isomerisaatio ja koko, voivat vaikuttaa kompleksien tehokkuuteen. Tämä kysymys käsittelee joidenkin titaanikompleksien synteesiä ja karakterisointia.

7-A1) Kun 2 ekvivalenttia 2-*tert*-butyylifenolia, 2 ekvivalenttia formaldehydiä ja 1 ekvivalentti *N,N'*-dimetyylietyyleeni-1,2-diamiinia reagoivat happamissa olosuhteissa lämpötilassa 75 °C, muodostuu kolme päätuotetta samalla kemiallisella kaavalla C₂₆H₄₀N₂O₂. Alla on esitetty reaktioyhtälö. Piirrä näiden tuotteiden rakenteet.

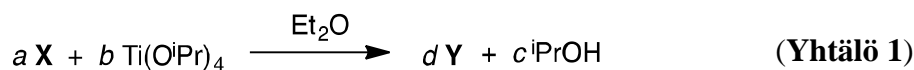
**Tuote 1:****Tuote 2:**

Tuote 3:

7-A2) Jos 2,4-di-*tert*-butyylifenolia käytetään lähtöaineena 2-*tert*-butyylifenolin sijaan samalla stoikiometrialla kuin kohdassa **7-A1**), muodostuu vain yksi tuote **X**. Piirrä **X**:n rakenne.



Kohdan 7-A2) **X** ja $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [$i\text{Pr} = \textit{iso}$ -propyyli] reagoivat dietyylieetterissä huoneenlämmössä suojakaasun alla ja muodostavat *iso*-propanolia sekä kuusikoordinoituneen, keltaisen Ti-kompleksin **Y**.



Yhdisteiden **X**, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ja **Y** UV-Vis-spektreistä nähdään, että ainoastaan tuotteella **Y** on absorptio aallonpituudella $\lambda = 370 \text{ nm}$. Vaihtelemalla **X**:n ja $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$:n bentseeniliuosten tilavuuksia (kummankin konsentraatio on $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$), ja käyttämällä bentseeniä liuottimena, saadaan aallonpituudella $\lambda = 370 \text{ nm}$ seuraavat absorbanssit:

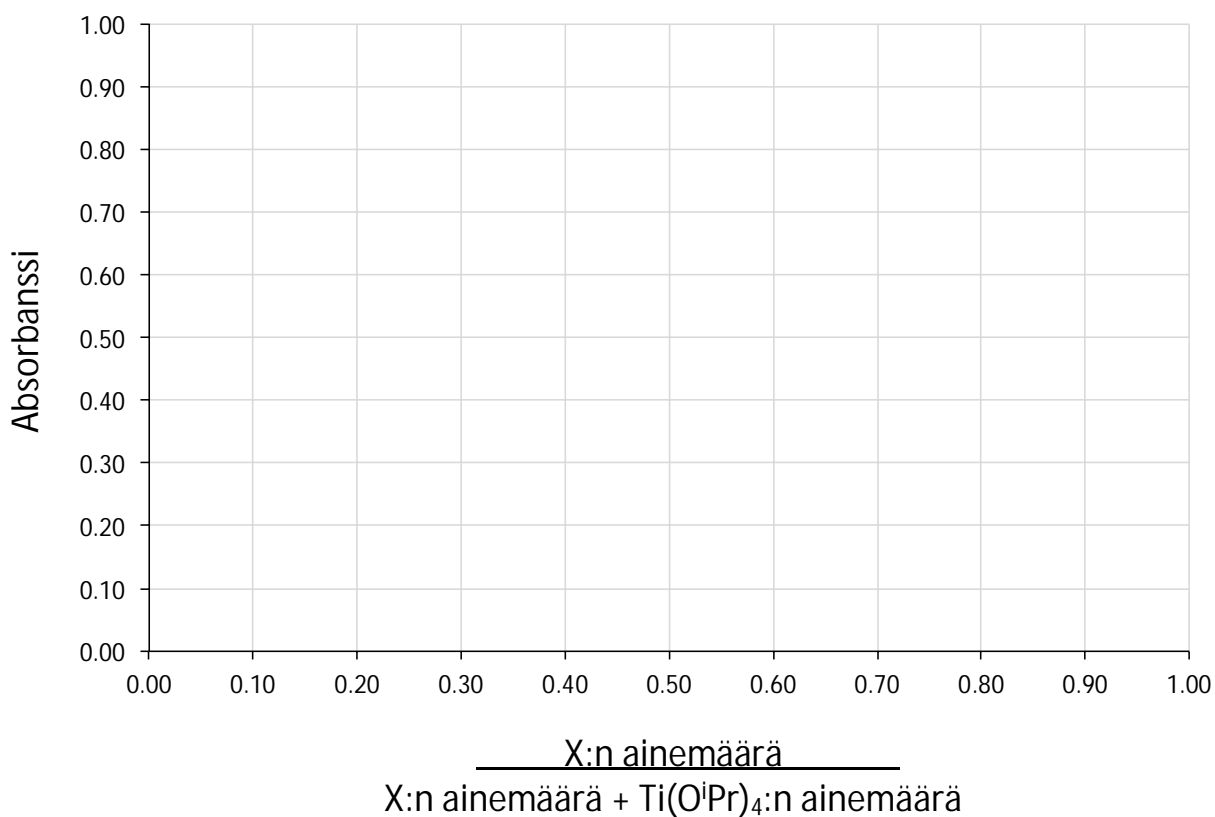
X:n tilavuus (cm^3)	Ti(OⁱPr)₄:n tilavuus (cm^3)	Bentseenin tilavuus (cm^3)	Absorbanssi
0	1,20	1,80	0,05
0,20	1,00	1,80	0,25
0,30	0,90	1,80	0,38
0,50	0,70	1,80	0,59
0,78	0,42	1,80	0,48
0,90	0,30	1,80	0,38
1,10	0,10	1,80	0,17
1,20	0	1,80	0,02

7-A3) Täytä arvot alla annettuun taulukkoon.

X:n ainemäärä	Absorbanssi
X:n ainemäärä + Ti(OⁱPr)₄:n ainemäärä	
	0,05
	0,25
	0,38
	0,59
	0,48
	0,38
	0,17
	0,02

(vastaukset kahdella desimaalilla)

Piirrä alla olevaan tilaan kuvaaja absorbanssista $\frac{\text{X:n ainemäärä}}{\text{X:n ainemäärä} + \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{:n ainemäärä}}$:n funktiona.

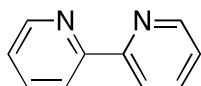


$\frac{\text{X:n ainemäärä}}{\text{X:n ainemäärä} + \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{:n ainemäärä}}$:n arvo, joka maksimoi tuotteen **Y** määrän, edustaa **X**:n stoikiometriaa **Y**:n kemiallisessa kaavassa. Mikä on moolisuhde Ti:**X** kompleksissa **Y** yllä olevan kuvaajan perusteella?

Moolisuhde Ti:**X** kompleksissa **Y** on

7-A4) Titaanikompleksi **Y** on kuusikoordinoitunut. **Y**:n IR-spektri ei sisällä leveää absorptiota alueella 3200–3600 cm⁻¹. **Y** esiintyy kolmena diastereomeerina. Piirrä selkeästi kaikkien kolmen diastereomeerin rakenne. N-atomien stereokemiaa ei tarvitse huomioida.

Huomaa, ettei sinun tarvitse piirtää koko ligandin rakennetta. Merkitse titaaniin koordinoituneet donoriatomit ja piirrä ligandin rakenne näiden atomien välillä kaarina seuraavasti:



Esimerkiksi:

2,2'-bipyridiini

voidaan piirtää näin:



** Ellet osannut ratkaista kohtaa **7-A2**), käytä seuraavaa ligandia esittämään **X**:ää (**A** ja **Z** ovat donoriatomeja):



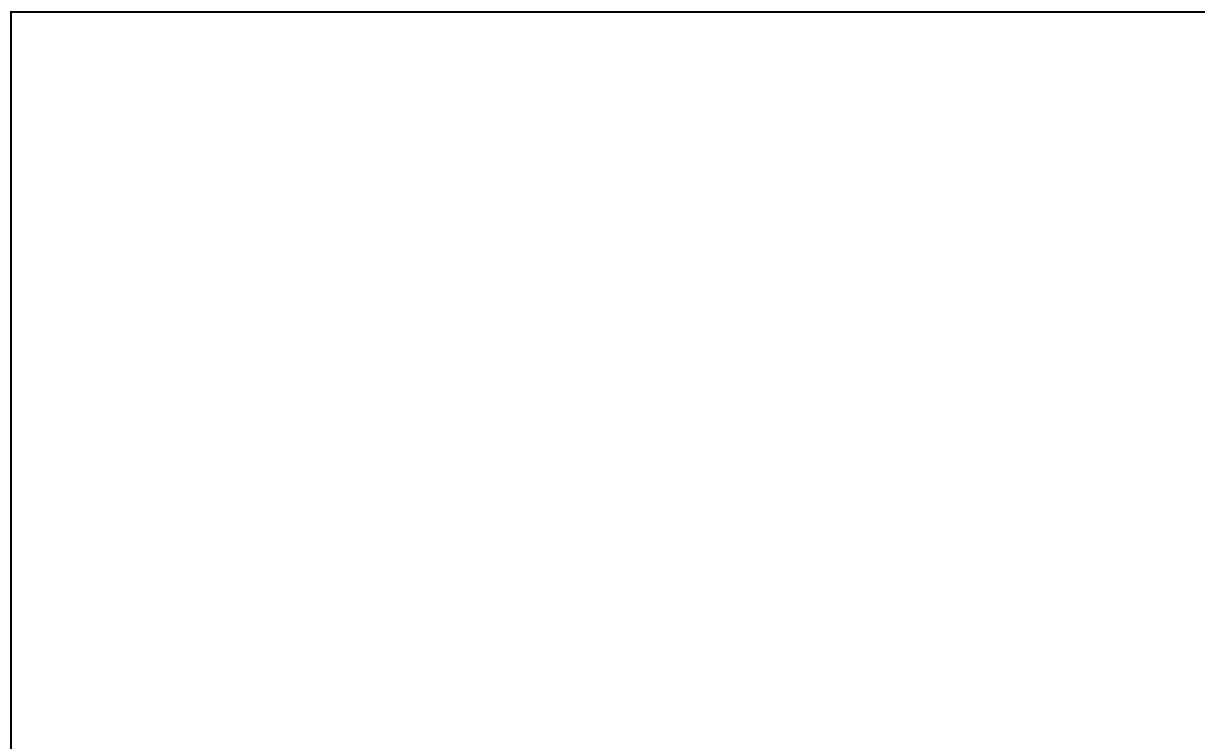
Diastereomeeri 1:

Diastereomeeri 2:

Diastereomeeri 3:

7-A5) Tietyissä olosuhteissa yhtälön 1 reaktiosta muodostuu vain yksi **Y**:n diastereomeeri. Ottaen huomioon, että **Y**:n rakenteet ovat "kiinteitä" (ei intramolekulaarista liikettä), **Y**:n ^1H NMR-spektrissä (CDCl_3) näkyy neljä singlettiä siirtymillä $\delta = 1,25, 1,30, 1,66, \text{ ja } 1,70$ ppm, jotka vastaavat *tert*-butyyliryhmiä. Piirrä ainoan mahdollisen **Y**:n diastereomeerin rakenne.

(Sinun tarvitse piirtää koko ligandin rakennetta. Merkitse titaaniin koordinoituneet donoriatomit ja piirrä ligandin rakenne näiden atomien välillä kaarina kuten kohdassa **7-A4**.)



Tehtävä 8

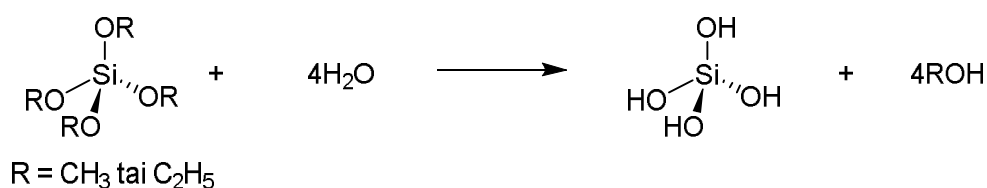
5% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 8 (5%)	A					Yhteensä
	A1	A2	A3	A4	A5	
Max	6	5.5	3	4	1.5	20
Saatu						

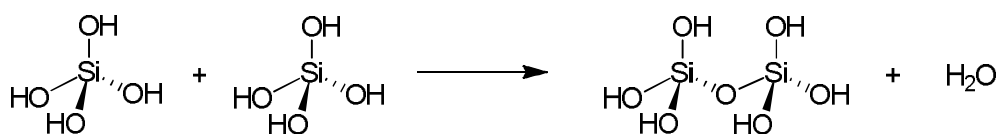
Tehtävä 8: Piidioksidin pinta

Piidioksidi esiintyy monenlaisina muotoina, sekä amorfisena että kiteisenä. Piidioksidia voidaan valmistaa sooli-geeli-menetelmällä käyttämällä lähtöaineina piialkoksiedeja, kuten tetrametoksisilaania (TMOS) ja tetraetoksisilaania (TEOS) alla esitetyllä tavalla:

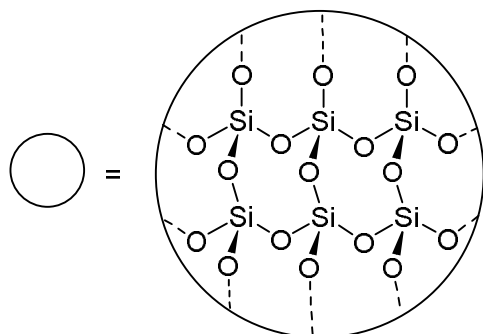
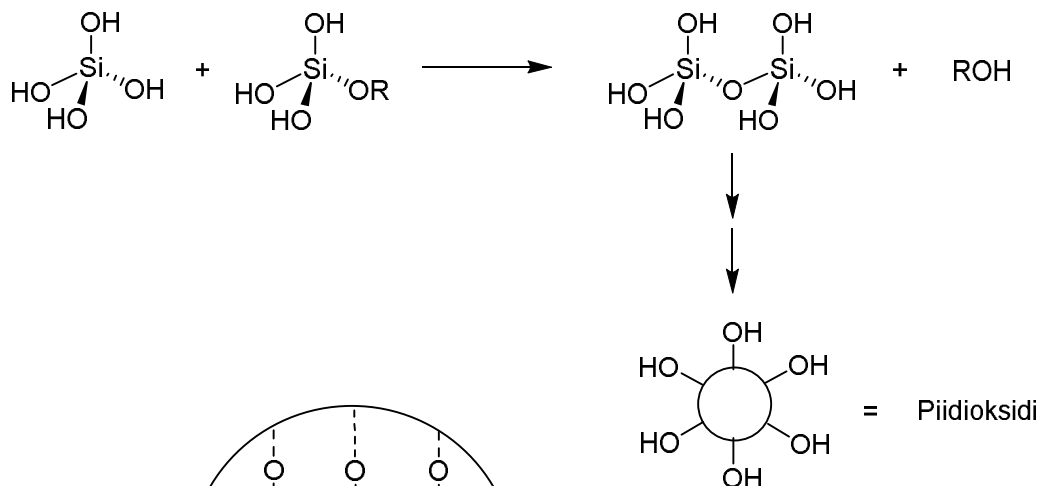
a. Hydrolyysi



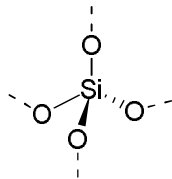
b. Vesikondensaatio



c. Alkoholikondensaatio



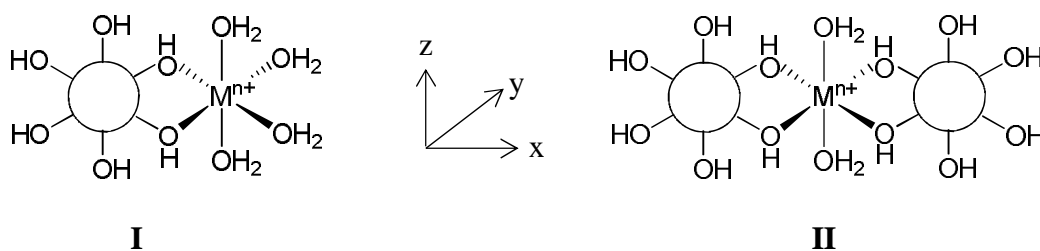
Piidioksidirakenteen sisällä kaikki piiatomit ovat sitoutuneet tetraedisesti neljään happiatomiin, jolloin muodostuu 3-ulotteinen kiinteä verkkorakenne. Piidioksidin sisällä piiatomien ympäristö on alla kuvatun kaltainen:



8-A1) Piidioksidin **pinnalla** pii-atomeilla on kolme (yllä esitetyn kaltaista) ympäristöä. **Piirrä** nämä kolme pii-atomien ympäristöä annettuihin laatikkoihin.



Piidioksidia voidaan käyttää adsorboimaan metalli-ioneja vedestä. Metallipiidioksidikompleksin rakenne voidaan esittää alla olevalla tavalla:



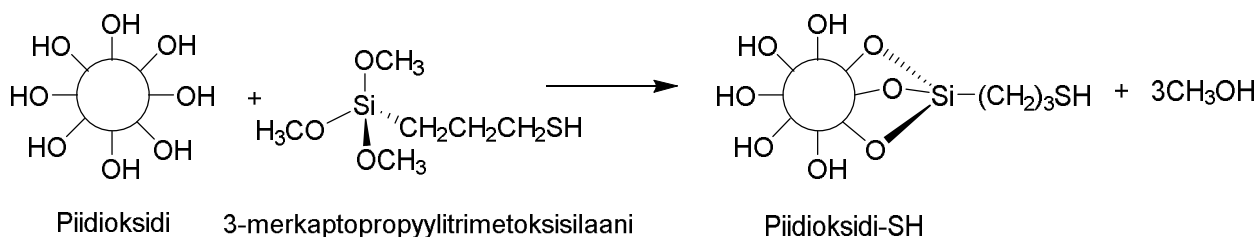
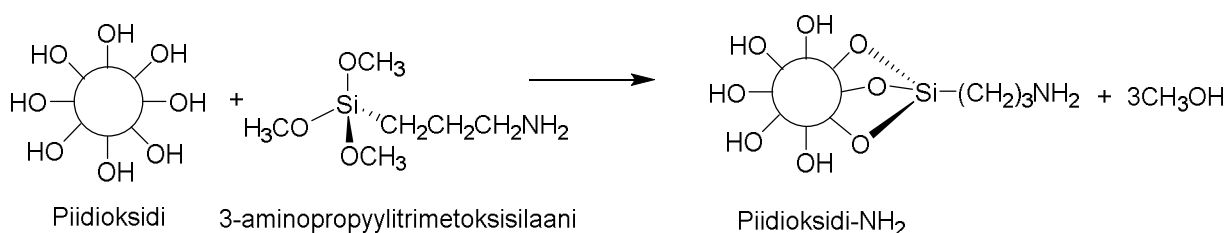
8-A2) Kun Cu^{2+} -ioni adsorboituu piidioksidiin, piidioksidin väri muuttuu valkoisesta haalean siniseksi. Näkyvän alueen spektrissä näkyy leveä absorptiopiikki (ja sivupiikki, *shoulder peak*) aallonpituudella $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$. Cu^{2+} -ioni muodostaa piidioksidin kanssa rakenteen, joka muistuttaa rakennetta **II**. Piirrä Cu^{2+} -ionin *d*-orbitaalien energioiden jakautumisdiagrammi (*splitting diagram*). Nimeä *d*-orbitaalit. **Määritä** elektronisiirtymä(t), joka/jotka aiheuttavat näkyvän valon absorption.

Jakautumisdiagrammi:

Elektronisiirtymä(t) (esitä alempi *d*-orbitaali ja ylempi *d*-orbitaali)

8-A3) Kun ensimmäisen jakson siirtymämetallit muodostavat piidioksidin kanssa samanlaisen kompleksin kuin Cu^{2+} , millä näistä metalli-ioneista (yksi tai useampia) on samanlainen elektronisiirtymä/samanlaiset elektronisiirtymät kuin Cu^{2+} -ionilla? Metallionin/ioneiden tulee olla hapetusluvulla +2 tai +3. Huomaa, että silanoliryhmät ja vesi ovat heikkokenttäisiä ligandeja (*weak field ligands*).

Piidioksidi voi sitoutua monella tavalla moniin metalli-ioneihin. Piidioksidin selektiivisyyden kasvattamiseksi oksidin pintaa voidaan muokata liittämällä siihen orgaanisia molekyyliä, kuten 3-aminopropyylitrimetoksisilaania tai 3-merkaptopropyylitrimetoksisilaania.

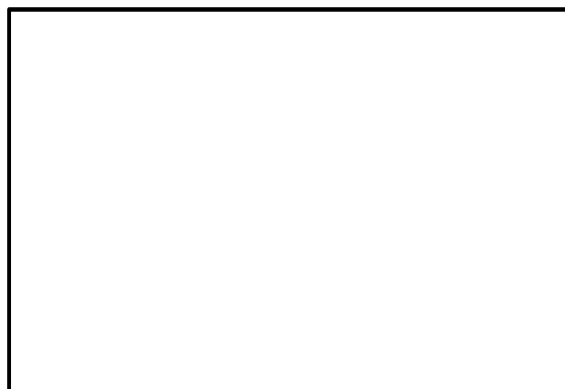


8-A4) Jos Hg^{2+} sitoutuu vain rikkiryhmiin piidioksidi-SH-yhdisteessä, muodostuu symmetrisen kompleksin $[\text{Hg}(\text{piidioksidi-SH})_2]^{2+}$. Piirrä kompleksin $[\text{Hg}(\text{piidioksidi-SH})_2]^{2+}$ rakenne, esitä sidosakselien suunnat, ja piirrä rakennetta vastaava d -orbitaalien energioiden jakautumisdiagrammi (*splitting diagram*). (Voit käyttää lyhennettä R-SH esittämään piidioksidi-ligandin rakenteen.)

Rakenne:



d -orbitaalien jakautumisdiagrammi:



8-A5) Merkitse, ovatko seuraavat väittämät totta vai tarua:

a) *d-d* siirtymiä esiintyy kompleksissa $[(\text{Hg}(\text{piidioksidi-SH})_x)]^{2+}$

.. Totta .. Tarua

b) Kompleksilla $[(\text{Cu}(\text{piidioksidi-NH}_2)_x)]^{2+}$, jolla on samankaltainen rakenne, voidaan olettaa olevan myös samanlainen väri kuin muilla kupari(II):n amiinikomplekseilla

.. Totta .. Tarua

c) Kompleksilla $[(\text{Cu}(\text{piidioksidi-NH}_2)_x)]^{2+}$ on suurempi näkyvän alueen absorptiomaksimi ϵ_{max} kuin kompleksilla $[(\text{Cu}(\text{piidioksidi-OH})_x)]^{2+}$.

.. Totta .. Tarua

Tehtävä 9

6% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 9	A			Yhteensä
	A1	A2	A3	
Max	6	6	11	23
Saatu				

Tehtävä 9: Kohti tuntematonta

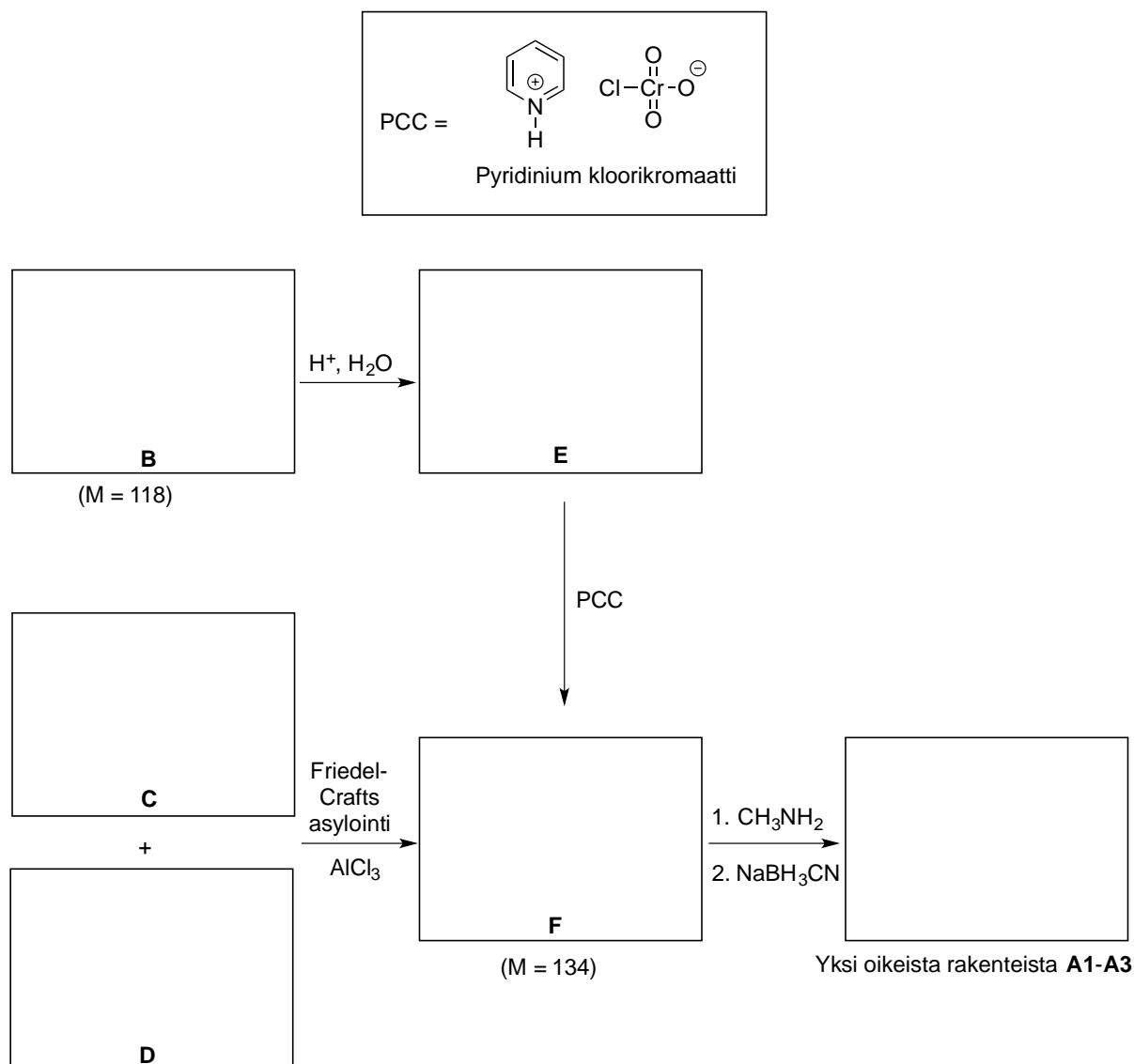
9-A1) Orgaaninen yhdiste **A** on **kiraalinen** ja sisältää vain kolmea alkuainetta. Sen molekyyli­massa (M) on 149 (pyöristettynä kokonais­lukuun).

A:n ^1H NMR-spektrissä näkyy muiden protonien lisäksi kolmenlaisia aromaattisia protoneja ja sen ^{13}C NMR-spektrissä näkyy 8 signaalia, joista 4 signaalia on alueella 120-140 ppm.

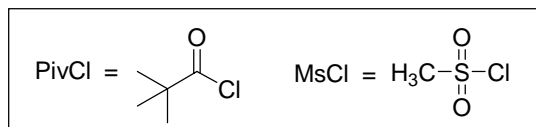
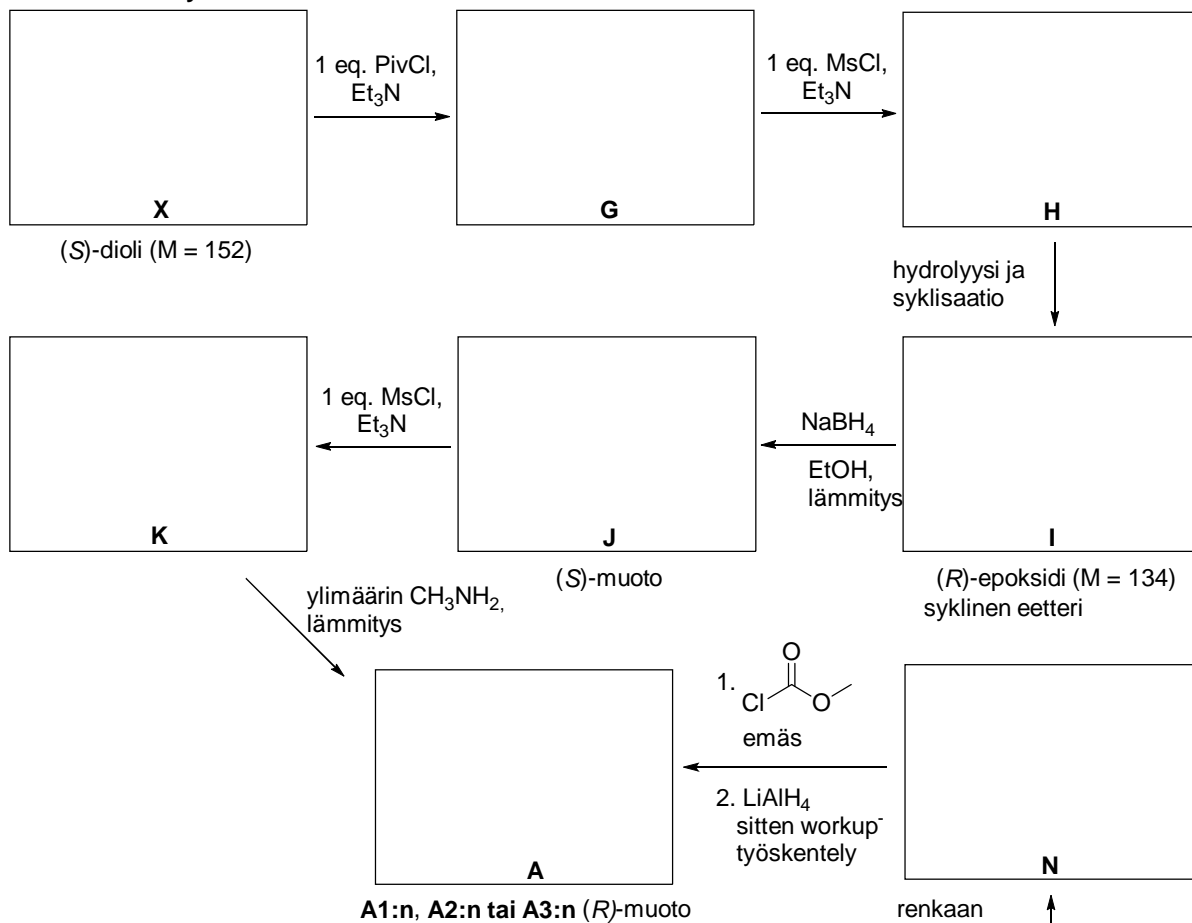
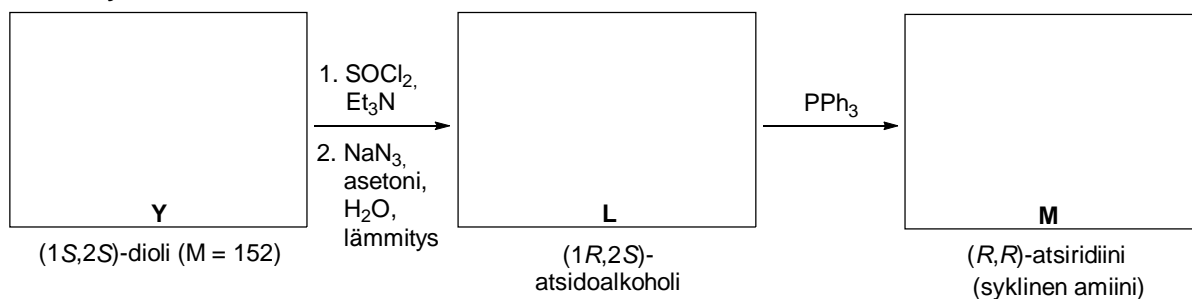
Yhdiste **A** voidaan valmistaa käsittelemällä karbonyyliyhdistettä metyyliamiinilla ja tämän jälkeen NaBH_3CN :lla. Piirrä kaikki mahdolliset rakennekaavat yhdisteelle **A**. Stereokemiaa ei vaadita, **älä** piirrä stereoisomeerejä.

A1	A2	A3
-----------	-----------	-----------

9-A2) Yksi **A**:n paikkaisomeereistä (rakenne **A1**, **A2** tai **A3**) voidaan syntetisoida yhdisteestä **B** tai yhdisteistä **C** ja **D** alla olevan kaavion mukaisesti. Piirrä rakennekaavat yhdisteille **B-F** ja tälle yhdisteen **A** paikkaisomeerille.



9-A3) Yhdiste **A** on yhden rakenteen **A1-A3** (*R*)-muoto. Se voidaan valmistaa vierekkäisistä (*vicinal*) dioleista **X** ja **Y** alla olevan kaavion mukaan. Diolit ovat rakenneisomeerejä, ja molemmat rakenteet sisältävät yhden hiiliatomin vähemmän kuin yhdiste **A**. Piirrä rakennekaavat yhdisteille **G-N**, **X**, **Y** sekä yhdisteen **A** (*R*)-muodolle. Sinun täytyy esittää kaikkien yhdisteiden stereokemia.

**Ensimmäinen synteesi:****Toinen synteesi:**

Tehtävä 10

7% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 10 (6%)	A		B		Yhteensä
	A1	B1	B2		
Max	20.5	4	5.5		30
Saatu					

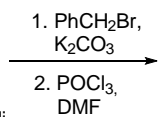
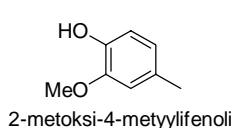
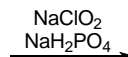
Tehtävä 10: Alkaloidien totaalisynteesi

Alkaloidit ovat tyyppiä sisältävien luonnontuotteiden luokka. Niiden rakenteellinen monimutkaisuus ja biologinen aktiivisuus ovat herättäneet huomiota. Kaksi edustavaa esimerkkiä alkaloideista - sauristolaktaami ja pankratistatiini ovat seuraavien kysymysten aiheina.

Osa A

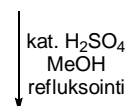
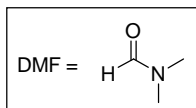
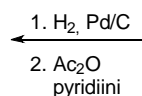
Sauristolaktaami on hyvin myrkyllinen syöpäsolujen seinämille. Sitä voidaan valmistaa seuraamalla alla esitettyä synteesireittiä. ($^1\text{H-NMR}$ -spektrit mitattiin CDCl_3 :ssa 300 MHz:lla.)

10-A1) Piirrä rakenteet **A-G** alla olevaan synteesireittiin. Anna vastauksesi seuraavan sivun tyhjiin laatikkoihin.

**A****B**

Tuotteella on kaksi aromaattista rengasta:
monosubstituoitu rengas ja
tetrasubstituoitu rengas, jonka
¹H-NMR-spektrissä näkyy kaksi singlettä

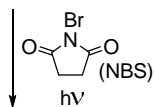
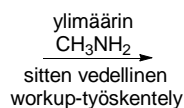
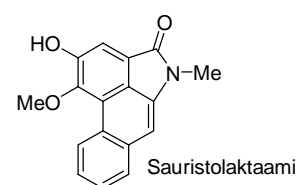
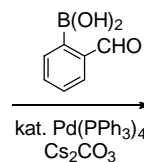
Vahva IR-absorptio alueella
1725-1700 cm⁻¹ ja leveä IR-
absorptio alueella 3300-2500 cm⁻¹

**E****D****C**

¹H-NMR-signaalit koko molekyylille:
7.59 (s, 1H), 3.88 (s, 3H),
3.87 (s, 3H), 2.68 (s, 3H),
2.35 (s, 3H)

Aromaattisen alueen lisäksi,
¹H-NMR-signaalit alueella 0-6 ppm:
3.87 (s, 3H), 3.84 (s, 3H),
2.63 (s, 3H), 2.31 (s, 3H)

Vahva IR-absorptio alueella
1750 - 1735 cm⁻¹

**F****G**

C₁₂H₁₂Br₂O₅
¹H-NMR-signaalit koko molekyylille:
7.74 (s, 1H), 5.19 (s, 2H),
3.93 (s, 3H), 3.91 (s, 3H),
2.36 (s, 3H)

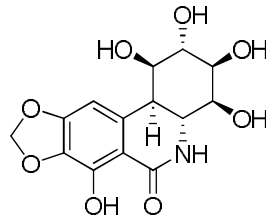
C₁₀H₁₀BrNO₃
¹H-NMR-signaalit koko molekyylille:
7.40 (s, 1H), 4.22 (s, 2H),
3.98 (s, 3H), 3.19 (s, 3H)
ja protoni joka on vaihtuva D₂O:n kanssa

Rakenteet A-G.

A	B
C	D
E	F
G	

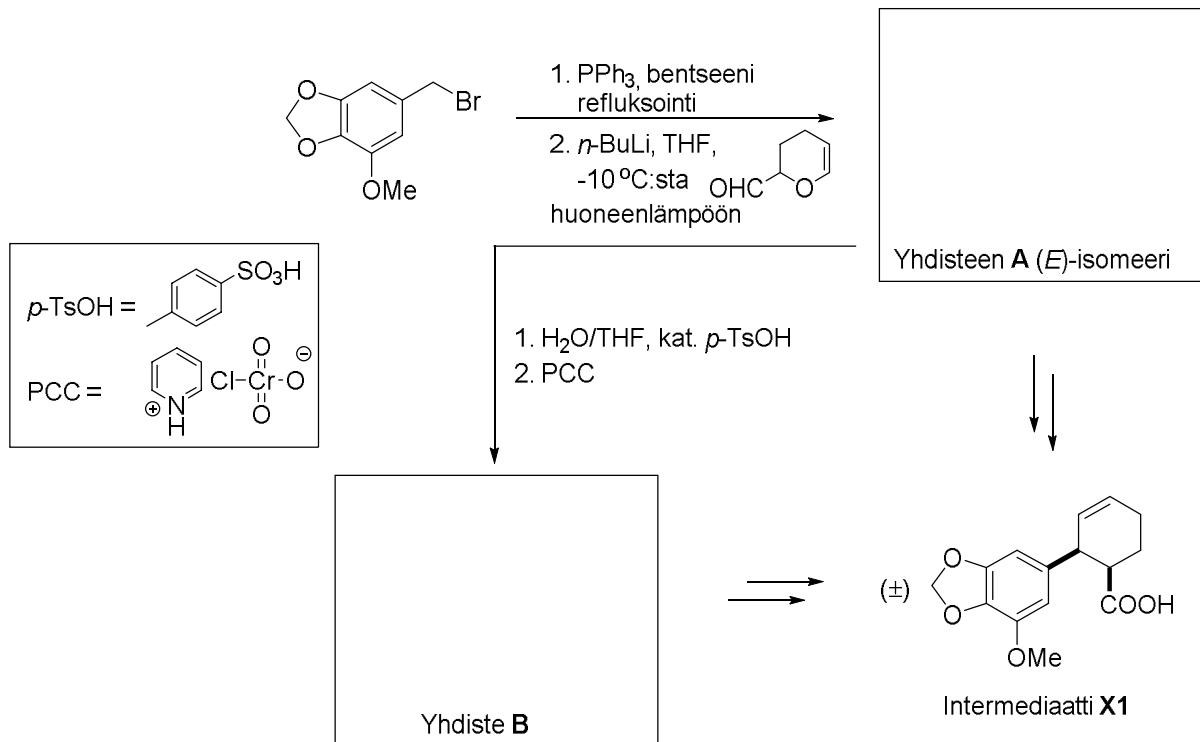
Osa B

Havaijilaisesta hämähäkkililjasta eristetty pankratistatiini estää tehokkaasti syöpäsolujen kasvamista sen erinomaisten antiviraalisten ominaisuuksien lisäksi.

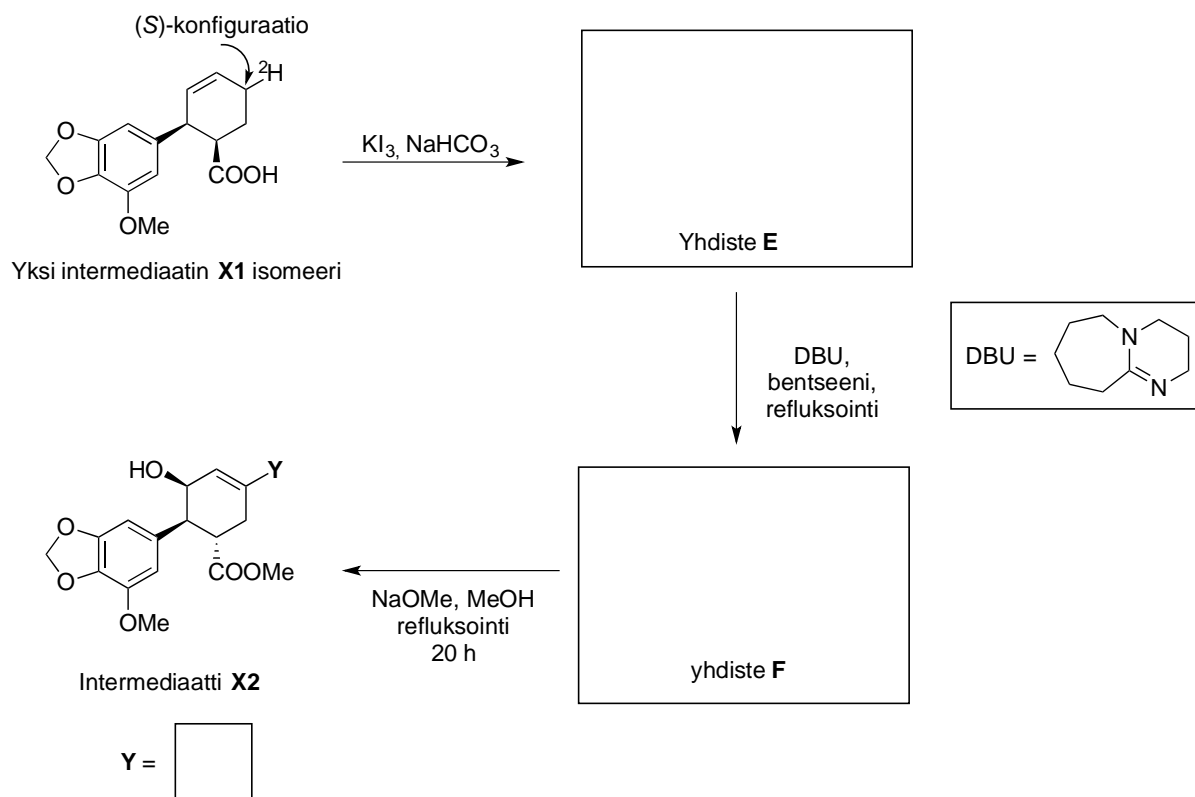


Pankratistatiini

Pankratistatiini voidaan syntetisoida intermediaattien **X1** ja **X2** kautta. Näiden intermediaattien synteesi on esitetty seuraavissa kaavioissa.

10-B1) Piirrä rakenteet A ja B.

10-B2) Intermediaatti **X1** (yksittäinen enantiomeeri, jonka stereokemia on esitetty alla) leimataan deuteriumilla alla olevan konfiguraation mukaisesti. Esitä 3D tuolirakenne yhdisteelle **E** ja rakenne yhdisteelle **F** stereokemia huomioiden. Onko **Y** protoni (^1H) vai deuterium (^2H)?



Tehtävä 11

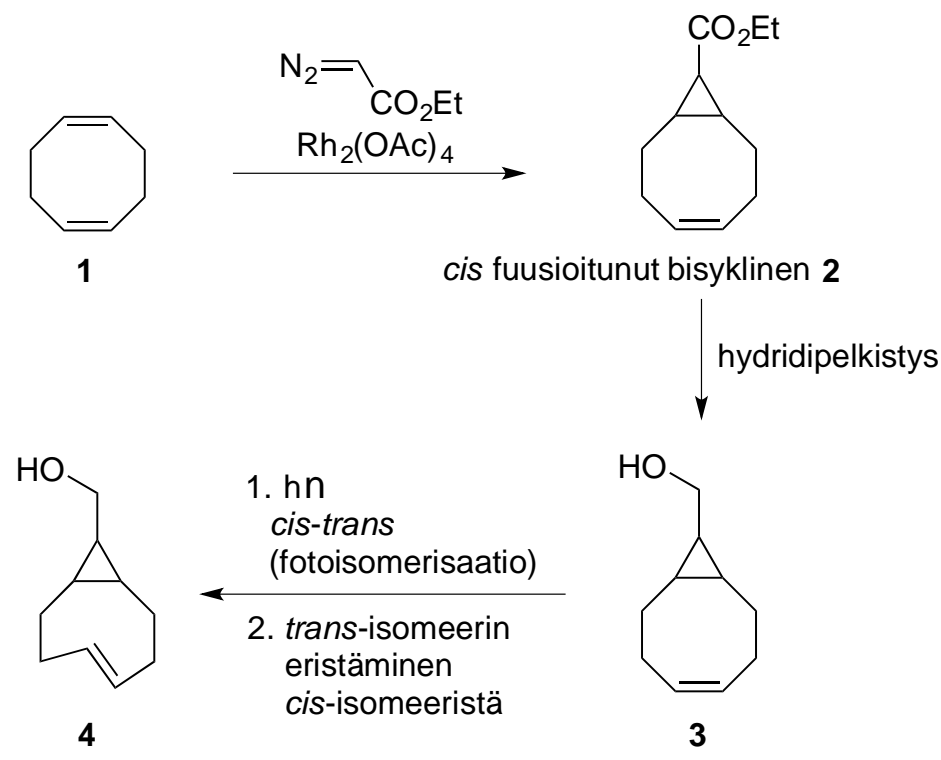
2% kokonaispistemäärästä

Tehtävä 11	A		Yhteensä
	A1	A2	
Max	10	2	12
Saatu			

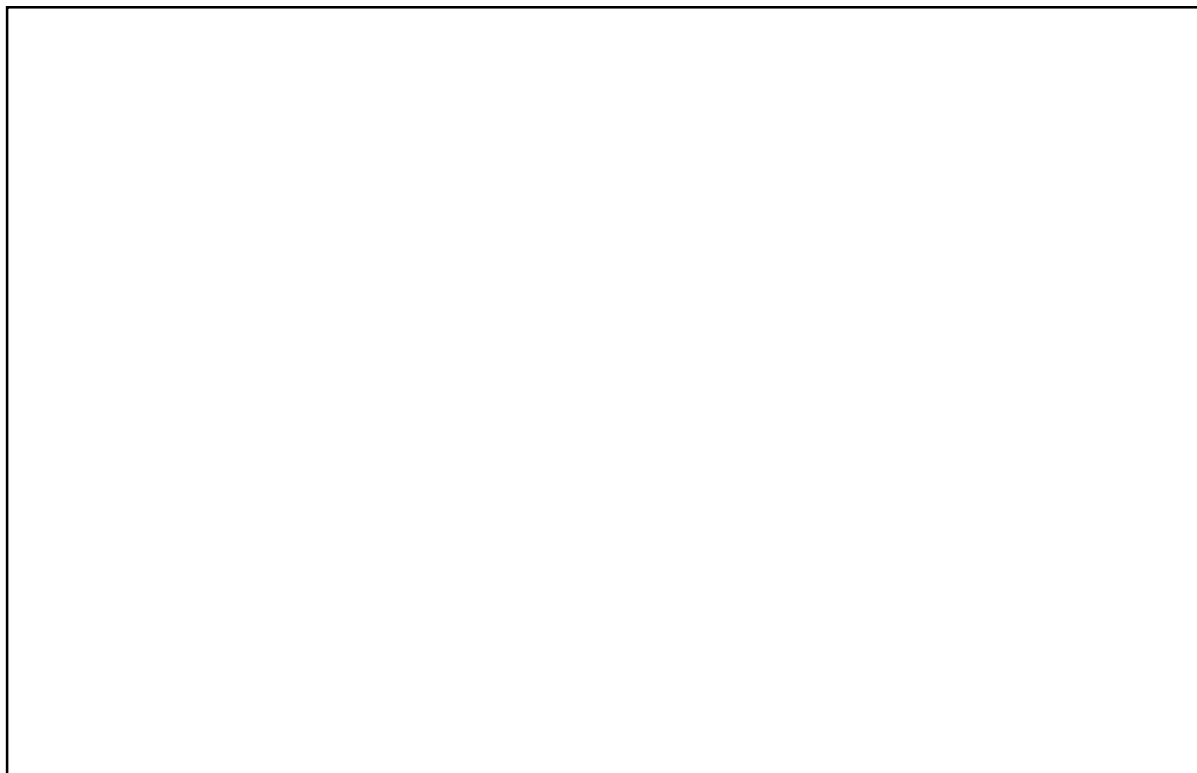
Tehtävä 11: Kierre & kiraalisuus

trans-Syklo-okteeni vaatii paljon energiaa rasemoituakseen, ja sillä on kiraalinen taso. *trans*-Syklo-okteenin kaksoissidos on kiertynyt, ja tästä johtuen molekyylillä on epätavallista reaktiivisuutta sykloadditioreaktioissa.

Vuonna 2011 Fox ja kumppanit kehittivät fotokemiallisen synteesin erilaisille *trans*-syklo-okteenijohdannaisille. Menetelmä ei ole stereokontrolloitu, ja synteesireitti on seuraava:



11-A1) Piirrä yhdisteen **3** kaikki mahdolliset stereoisomeerit, jotka voidaan saada pelkistämällä yhdiste **2**. *R,S*-konfiguraatiota ei tarvitse merkitä.



11-A2) Jos yhdiste **4** valmistetaan yhdestä yhdisteen **3** stereoisomeeristä, montako stereoisomeeristä muotoa yhdisteestä **4** saadaan?

Yhdisteen **4** mahdollisten stereoisomeeristen muotojen lukumäärä =

Jos yhdisteen **4** stereoisomeerejä saadaan enemmän kuin yksi, onko mahdollista erottaa saadut stereoisomeerit akiraalisella kromatografialla?

| Kyllä | Ei