



Dobeles novads

# Grindex



NACIONĀLAIS  
ATTĪSTĪBAS  
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA  
Eiropas Sociālais  
fonds

atbalsts  
izcilībai

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

8.3.2.1./16/I/002

NACIONĀLA UN STARPTAUTISKA MĒROGA PASĀKUMU ĪSTENOŠANA  
IZGLĪTOJAMO TALANTU ATTĪSTĪBAI



29<sup>th</sup> Baltic Chemistry Olympiad  
Dobele, Latvia, April 19-21, 2023

## TEOREETILINE VOOR

Õpilase kood:

|   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| E | S | T |  |
|---|---|---|--|

| Ülesanne | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|---|---|---|---|---|---|
| Punktid  |   |   |   |   |   |   |
|          |   |   |   |   |   |   |

*Tabel hindamiseks*

**20. aprill, 2023**  
**Dobele, Lāti**

# Perioodilisustabel:

|                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1<br>1.008<br><b>H</b>    |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           | 2<br>4.003<br><b>He</b>   |
| 3<br>6.94<br><b>Li</b>    | 4<br>9.01<br><b>Be</b>    |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           | 5<br>10.81<br><b>B</b>    | 6<br>12.01<br><b>C</b>    | 7<br>14.01<br><b>N</b>    | 8<br>16.00<br><b>O</b>    | 9<br>19.00<br><b>F</b>    | 10<br>20.18<br><b>Ne</b>  |
| 11<br>22.99<br><b>Na</b>  | 12<br>24.31<br><b>Mg</b>  |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           | 13<br>26.98<br><b>Al</b>  | 14<br>28.09<br><b>Si</b>  | 15<br>30.97<br><b>P</b>   | 16<br>32.06<br><b>S</b>   | 17<br>35.45<br><b>Cl</b>  | 18<br>39.95<br><b>Ar</b>  |
| 19<br>39.10<br><b>K</b>   | 20<br>40.08<br><b>Ca</b>  | 21<br>44.96<br><b>Sc</b>  | 22<br>47.87<br><b>Ti</b>  | 23<br>50.94<br><b>V</b>   | 24<br>52.00<br><b>Cr</b>  | 25<br>54.94<br><b>Mn</b>  | 26<br>55.85<br><b>Fe</b>  | 27<br>58.93<br><b>Co</b>  | 28<br>58.69<br><b>Ni</b>  | 29<br>63.55<br><b>Cu</b>  | 30<br>65.38<br><b>Zn</b>  | 31<br>69.72<br><b>Ga</b>  | 32<br>72.61<br><b>Ge</b>  | 33<br>74.92<br><b>As</b>  | 34<br>78.97<br><b>Se</b>  | 35<br>79.90<br><b>Br</b>  | 36<br>83.80<br><b>Kr</b>  |
| 37<br>85.47<br><b>Rb</b>  | 38<br>87.62<br><b>Sr</b>  | 39<br>88.91<br><b>Y</b>   | 40<br>91.22<br><b>Zr</b>  | 41<br>92.91<br><b>Nb</b>  | 42<br>95.95<br><b>Mo</b>  | 43<br>(98)<br><b>Tc</b>   | 44<br>101.07<br><b>Ru</b> | 45<br>102.91<br><b>Rh</b> | 46<br>106.42<br><b>Pd</b> | 47<br>107.87<br><b>Ag</b> | 48<br>112.41<br><b>Cd</b> | 49<br>114.82<br><b>In</b> | 50<br>118.71<br><b>Sn</b> | 51<br>121.76<br><b>Sb</b> | 52<br>127.60<br><b>Te</b> | 53<br>126.90<br><b>I</b>  | 54<br>131.29<br><b>Xe</b> |
| 55<br>132.91<br><b>Cs</b> | 56<br>137.33<br><b>Ba</b> | 57-71<br>La-Lu            | 72<br>178.49<br><b>Hf</b> | 73<br>180.95<br><b>Ta</b> | 74<br>183.84<br><b>W</b>  | 75<br>186.21<br><b>Re</b> | 76<br>190.23<br><b>Os</b> | 77<br>192.22<br><b>Ir</b> | 78<br>195.08<br><b>Pt</b> | 79<br>196.97<br><b>Au</b> | 80<br>200.59<br><b>Hg</b> | 81<br>204.38<br><b>Tl</b> | 82<br>207.2<br><b>Pb</b>  | 83<br>208.98<br><b>Bi</b> | 84<br>(209)<br><b>Po</b>  | 85<br>(210)<br><b>At</b>  | 86<br>(212)<br><b>Rn</b>  |
| 87<br>(223)<br><b>Fr</b>  | 88<br>(226)<br><b>Ra</b>  | 89-103<br>Ac-Lr           | 104<br>(267)<br><b>Rf</b> | 105<br>(268)<br><b>Db</b> | 106<br>(269)<br><b>Sg</b> | 107<br>(270)<br><b>Bh</b> | 108<br>(270)<br><b>Hs</b> | 109<br>(278)<br><b>Mt</b> | 110<br>(281)<br><b>Ds</b> | 111<br>(282)<br><b>Rg</b> | 112<br>(285)<br><b>Cn</b> | 113<br>(286)<br><b>Nh</b> | 114<br>(289)<br><b>Fl</b> | 115<br>(290)<br><b>Mc</b> | 116<br>(293)<br><b>Lv</b> | 117<br>(294)<br><b>Ts</b> | 118<br>(294)<br><b>Og</b> |
| 57<br>138.91<br><b>La</b> | 58<br>140.12<br><b>Ce</b> | 59<br>140.91<br><b>Pr</b> | 60<br>144.24<br><b>Nd</b> | 61<br>(145)<br><b>Pm</b>  | 62<br>150.36<br><b>Sm</b> | 63<br>151.96<br><b>Eu</b> | 64<br>157.25<br><b>Gd</b> | 65<br>158.93<br><b>Tb</b> | 66<br>162.50<br><b>Dy</b> | 67<br>164.93<br><b>Ho</b> | 68<br>167.26<br><b>Er</b> | 69<br>168.93<br><b>Tm</b> | 70<br>173.05<br><b>Yb</b> | 71<br>174.97<br><b>Lu</b> |                           |                           |                           |
| 89<br>(227)<br><b>Ac</b>  | 90<br>232.04<br><b>Th</b> | 91<br>231.04<br><b>Pa</b> | 92<br>238.03<br><b>U</b>  | 93<br>(237)<br><b>Np</b>  | 94<br>(244)<br><b>Pu</b>  | 95<br>(243)<br><b>Am</b>  | 96<br>(247)<br><b>Cm</b>  | 97<br>(247)<br><b>Bk</b>  | 98<br>(251)<br><b>Cf</b>  | 99<br>(252)<br><b>Es</b>  | 100<br>(257)<br><b>Fm</b> | 101<br>(258)<br><b>Md</b> | 102<br>(259)<br><b>No</b> | 103<br>(266)<br><b>Lr</b> |                           |                           |                           |

## Valemid ja konstandid:

Avogadro arv,  $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmanni konstant,  $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Universaalne gaasikonstant,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

Plancki konstant,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Elementaarlaeng,  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Faraday konstant,  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elektroni mass,  $m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

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

Atmosfäärirõhk,  $P_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

Celsiuse skaala nullpunkt,  $273,15 \text{ K}$

1 pikomeeter (pm) =  $10^{-12} \text{ m}$ ;      õngström (Å) =  $10^{-10} \text{ m}$ ;      nanomeeter (nm) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 eV =  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

1 amu =  $1,66053904 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Ideaalgaasi valem:  $PV = nRT = Nk_B T$

Entalpia:  $H = U - PV$

Gibbsi vabaenergia:  $G = H - TS$        $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K = - nFE_{\text{cell}}^0$$

Entroopiamuutus:  $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , kus  $q_{\text{rev}}$  on pöörduva protsessi soojus

$$\Delta S = nR \ln \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (ideelgaasi isotermaalse paisumise korral)}$$

Nernsti valem:  $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Footoni energia:  $E = \frac{hc}{\lambda}$       Lambert-Beer seadus:  $A = \log \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bC$

Integreeritud kiiruse võrrandid

Nullindat järku:  $[A] = [A]_0 - kt$

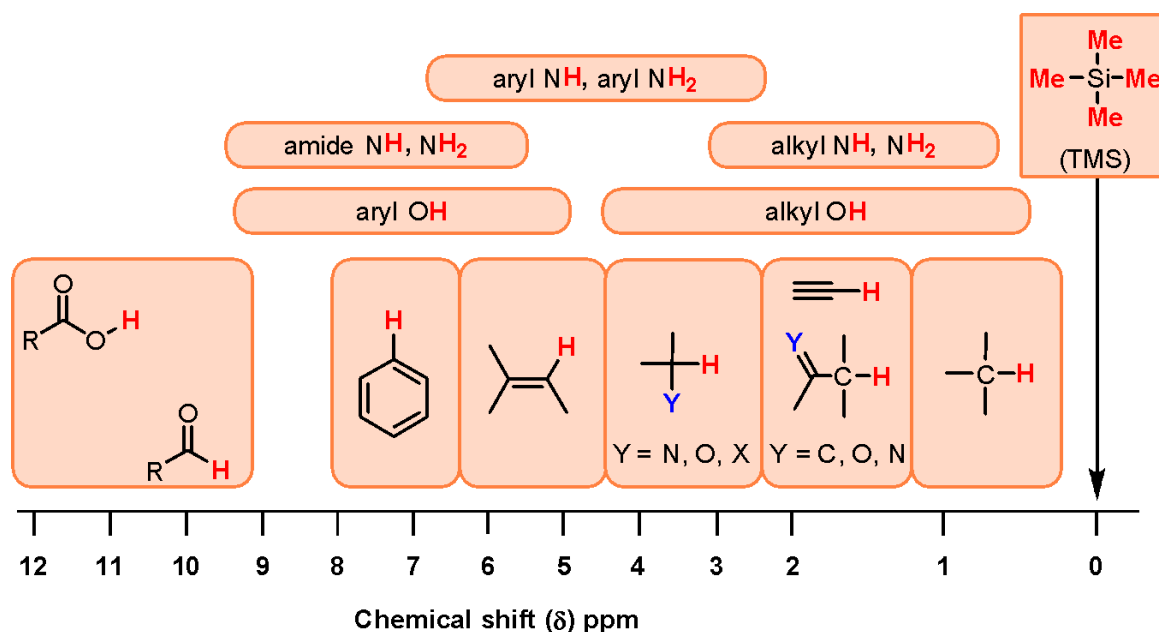
Esimest järku:  $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Teist järku:  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

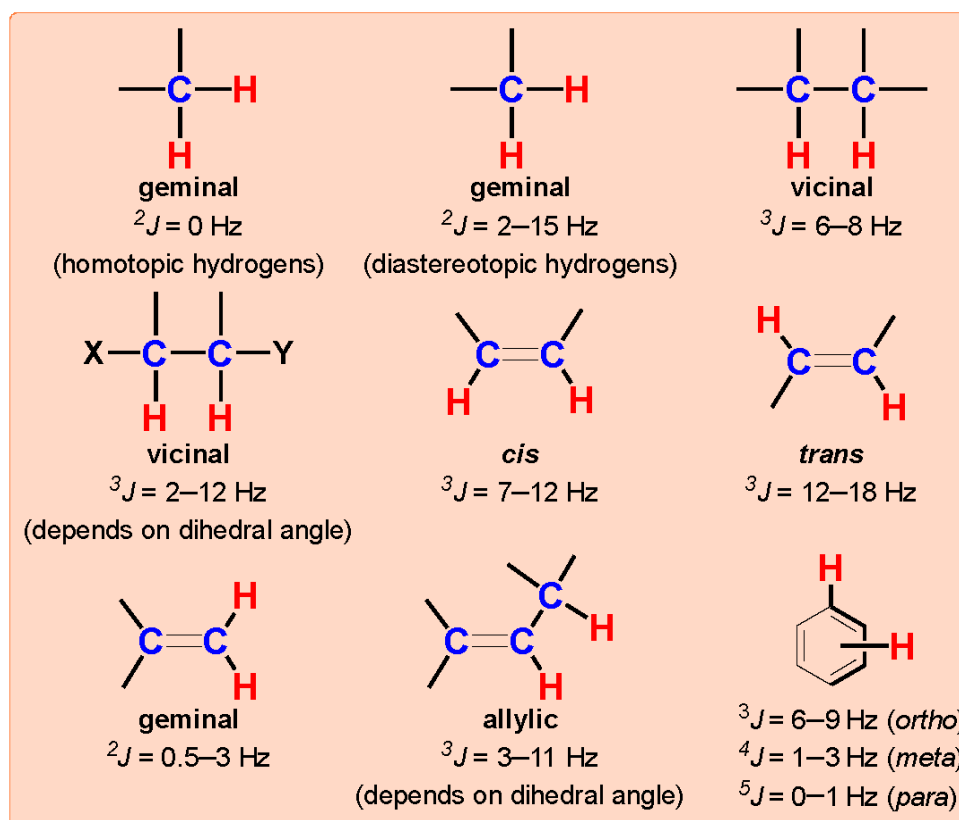
Arrheniuse valem  $k = Ae^{-E_a/RT}$

Voolutugevus  $I = \frac{Q}{t}$

## <sup>1</sup>H NMR keemilised nihked



## Tüüpilest Coupling Constants



## Üldised juhised:

- Tööd võib alustada, kui on antud käsk "Start".
- Töö tegemiseks on aega 5 tundi.
- Töö koosneb 6 ülesandest
- Mustandi kirjutamiseks võib kasutada eraldi paberilehti või ülesannete lehtede tühja poolt.
- Kirjuta välja oma arvutuskäigud, isegi kui seda pole ülesande tekstis spetsiaalselt välja toodud.
- Suhtlus teiste õpilastega on rangelt keelatud.
- Kui soovid klassist tualeti kasutamiseks lahkuda, tõsta käsi.
- Kirjuta oma kood igale lehele.
- Soovi korral saab näha ametlikku ingliskeelset varianti ülesannetest.

Edu!

## Ülesanne 1 – Valgusisalduse määramine Kjeldahli meetodil (10 % kogupunktidest)

| Problem No.1 (10%) | Question | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 1.10 | Sum |
|--------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
|                    | Points   | 4   | 2   | 4   | 2   | 2   | 6   | 10  | 7   | 3   | 4    | 44  |
|                    | Result   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |     |

Kjeldahli meetodi töötas 1883. aastal välja Taani keemik Johan Kjeldahl. See on mõeldud orgaaniliste ühendite lämmastiksisalduse määramiseks. Kuigi selle väljatöötamisest on möödas 140 aastat, kasutatakse seda meetodit ikka veel toidu valgusisalduse määramiseks. Meetod koosneb kolmest etapist: lagundamine, destilleerimine ning tiitrimine ja arvutused.

### I. Lagundamine

Lagundamise käigus muudetakse proovis olev lämmastik ammooniumioonideks. Selleks lisatakse proovile liias kontsentreeritud väävelhapet ja segu keedetakse paar tundi.

1.1. **Kirjuta** kuumutatud kontsentreeritud väävelhappe ja: a) C, b) S vahelise reaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

|    |
|----|
| a) |
| b) |

1.2. Kas kontsentreeritud väävelhappe keetmine muudab nitraatioonid ammooniumioonideks? **Tõmba ring ümber** õigele vastusele.

|          |
|----------|
| Jah / Ei |
|----------|

Kontsentreeritud väävelhape on 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahus. Huvitaval kombel ei sisalda puhas veevaba väävelhape ainult  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molekule. Tasakaalu saavutamisel leidub selles ka  $\text{H}_2\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  ioone.

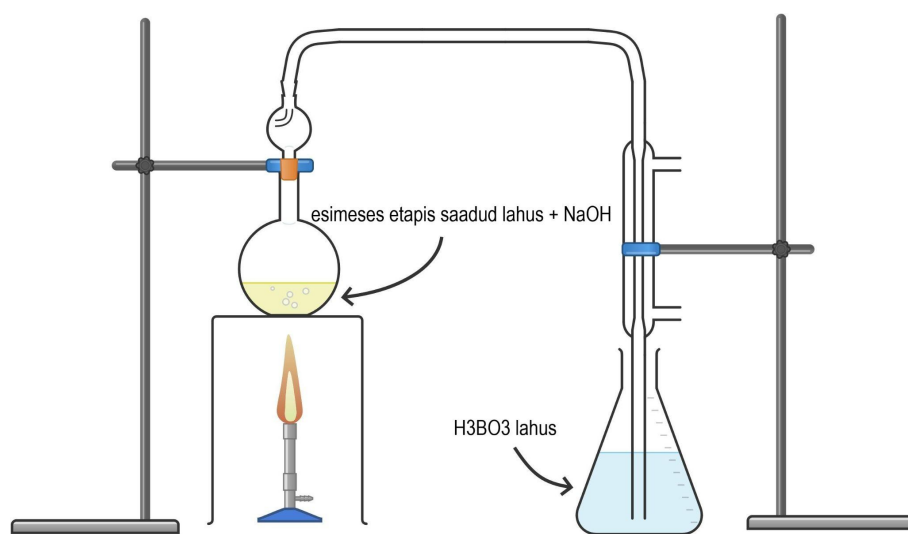
1.3. **Täida** tabel valemitega.

| Ühend                     | Kogus (mmol) 1 kg puhtas $\text{H}_2\text{SO}_4$ -s |
|---------------------------|-----------------------------------------------------|
|                           | 14,9                                                |
|                           | 11,3                                                |
| $\text{H}_3\text{O}^+$    | 8,0                                                 |
| $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ | 4,4                                                 |
|                           | 3,6                                                 |

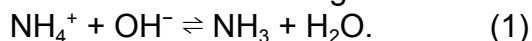
1.4. **Märgi** õige vastus.

- ☐ NaCl ja/või Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamine tõstab H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keemistemperatuuri. NaCl või Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kasutamisel on erinevus väike või olematu.
- ☐ NaCl lisamine tõstab H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keemistemperatuuri. Kiirema lagunemise saavutamiseks on NaCl lisamine oluliselt parem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamine.
- ☐ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamine tõstab H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keemistemperatuuri. Kiirema lagunemise saavutamiseks on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamine oluliselt parem kui NaCl lisamine.
- ☐ NaCl ja/või Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamine vähendab H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keemistemperatuuri.
- ☐ NaCl ja/või Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamine vähendab H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keemistemperatuuri, aga sool käitub katalüsaatorina.

II. Destilleerimine



Destillatsiooni käigus lisatakse lagunemisel tekkinud (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahusele liias NaOH lahust. Ammooniumioonid reageerivad hüdroksiidioonidega:



1.5. Kas esimeses etapis tekkinud lahuse segamisel NaOH liiaga tekib puhverlahus?

**Tõmba ring ümber** õigele vastusele.

Jah / Ei

1.6 **Arvuta** reaktsiooni (1) tasakaalukonstant, teades, et 0,50 mol·dm<sup>-3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuse pH on 4,63.

Vastus = \_\_\_\_\_

Tekkinud ammoniaak reageerib boorhappe liiaga. Boorhappe kasutamine on väga mugav, kuna ei ole vaja teada selle täpset kontsentratsiooni. Pärast reaktsiooni saab lahust tiitrida tugeva happega. Vesilahuses boorhape ioniseerub:

$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$   $\text{p}K_{\text{a}1} = 9,24$  ( $\text{p}K_{\text{a}1} \gg \text{p}K_{\text{a}2}, \text{p}K_{\text{a}3}$ ). Uuringud on aga näidanud, et boorhappe lahus sisaldab  $\text{H}_4\text{BO}_4^-$  ioone alljärgneva reaktsiooni tõttu:

$\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{BO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , reaktsiooni  $\text{p}K = 9,14$ .

1.7. Eeldame, et boorhappe lahuses toimuvad mõlemad reaktsioonid. **Arvuta** 0,10 mol·dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> lahuse pH.

Vastus = \_\_\_\_\_

1.8. **Joonista**  $H_3O^+$ ,  $H_3BO_3$  ja  $H_4BO_4^-$  Lewise struktuurid, lisades ka formaalsed laengud. Määra keskse aatomi geomeetria (VSEPRi abil) ja **kirjuta** see tabelisse.

|                              | $H_3O^+$ | $H_3BO_3$ | $H_4BO_4^-$ |
|------------------------------|----------|-----------|-------------|
| Lewise struktuur             |          |           |             |
| Geomeetria (TRÜKI-TÄHTEDEGA) |          |           |             |

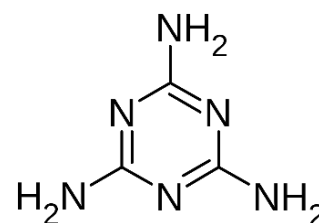
### III. Tiitrimine ja arvutused

Pärast tiitrimist arvutatakse lämmastiku kogus proovis. Valgukoguse arvutamiseks korrutatakse lämmastikukogus kindla teguriga. Piima, riisi ja liha puhul on see tegur vastavalt 6,38, 5,95 ja 6,25.

1.9. Pärast 10,0 g riisi testimist kasutati lõpplahuse tiitrimiseks 19,50 ml 1,00 mol·dm<sup>-3</sup> HCl lahust. **Arvuta**, mitu grammi valku on riisiproovis.

Vastus = \_\_\_\_\_

Teades, et valgusisaldus määratakse Kjeldahli meetodil, lisas Hiina ettevõtte Sanlu Group oma beebitoidule melamiini. Eesmärgiks oli suurendada määratava valgusisalduse hulka. See tõi kaasa 6 lapse surma. Pärast uurimist määrati vastutavatele isikutele vanglakaristused ja surmanuhtlused.



Melamiini struktuur

1.10. Eeldame, et kõik lämmastiku aatomid melamiinis muutuvad ammooniumioonideks. Arvuta, mitut grammi valku imiteerib 1,00 grammi melamiini piimas, mida analüüsitakse Kjeldahli meetodil.

Vastus = \_\_\_\_\_

## Ülesanne 2 – 7. rühma elementide praegused ja tulevased rakendused (10% kogupunktidest)

| Problem No.2 (10%) | Question | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | Sum |
|--------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                    | Points   | 13  | 17  | 7   | 8   | 5   | 50  |
|                    | Result   |     |     |     |     |     |     |

### Osa I. Mangaan–coryphaeus patarei materjalides

Mangaani kasutatakse peamiselt sulamite ja akude valmistamisel. Huvitav on see, et mangaaniühendeid kasutati ühes esimestest laetavatest patareidest (Leclanché cell) ja neid peetakse endiselt paljulubavateks materjalideks tuleviku patareide jaoks.

Täida tabel, et võrrelda uudse vesilahuses Mn-ioon patarei omadusi metall-ioon patareide ja plii-happe patareidega järgmistel kaalutlustel: metall-ioon patareide puhul võib jätta elektrolüüdid tähelepanuta; Pb-happe patareide puhul tuleb arvestada 35wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vesilahuses elektrolüüdiga.

1.1. **Arvuta** patareide teoreetiline energiatihedus (kaasa arvata ka elektrodid ja Pb-happe patarei puhul elektrolüüt). **Määrake** tähed (A–F), mis tähistavad eeliseid ja puudusi (plusse ja miinuseid) vastavatele patareidele.

A: Elektrolüüdi ebastabiilsus ja kõrge hind, kasutatavate elementide vähene saadavus.

B: Kõrge üleüldine ohutus, madal elektrodide ja elektrolüüdi hind, kasutatavate elementide hea saadavus.

C: Robustsus, madal elektrodide ja elektrolüüdi hind, lai temperatuurivahemik.

D: Kõrge energiatihedus ja hea üleüldine toimimine.

E: Madal energiatihedus ja keskkonnaoht.

F: Madal pinge ja keskmine energiatihedus.

X: Kõrge ohutus, kõrge Mg saadavus.

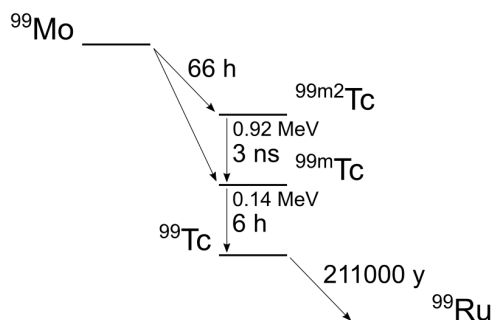
Y: Elektrolüüdi ebastabiilsus ja kõrge hind, madal energiatihedus ja pinge.

| Patarei          | Reaktsioon                                                                                                                                       | EMF (V) | Teoreetiline energiatihedus (Wh kg <sup>-1</sup> ) | Plussid ja miinused |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------|---------------------|
| Li-ioon patarei  | $\text{LiC}_6 + \text{FePO}_4 \rightleftharpoons \text{LiFePO}_4 + 6\text{C}$                                                                    | 3.3     |                                                    |                     |
| Pb-happe patarei | $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$                                      | 2.1     |                                                    |                     |
| Mn-ioon          | $\text{Mn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.8\text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnV}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1.3     |                                                    |                     |
| Mg-ioon          | $2\text{Mg} + \text{Mo}_6\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$                                                         | 1.1     | 134                                                | X, Y                |

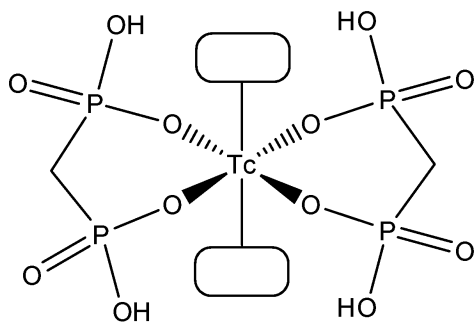
## Osa II. Tehneetsium – kergeim ebastabiilsetest elementidest

1.2. Täida lüngad tekstis ja lisa puuduvad rühmad (O, OH, H<sub>2</sub>O) allolevatele struktuuridele.

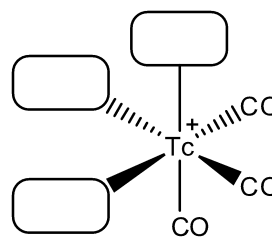
<sup>99m</sup>Tc on üks kõige tihedamini kasutatavaid isotoope nukleaarmeditsiinis. Seda valmistatakse tehneetsium-99m generaatorites <sup>99</sup>Mo laguproduktina, mis on saadud tuumareaktoris uraan-235 lõhustamisel:  $^{235}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow \text{_____} + ^{99}\text{Mo} + ^3_0\text{n}$ . Saadud <sup>99</sup>Mo läbib \_\_\_\_\_ lagunemise meta-stabiilseteks isomeerideks: <sup>99m</sup>Tc ja <sup>99m2</sup>Tc vastavalt üldisele lagunemisskeemile (poolestusaegade ja energiatasemega).



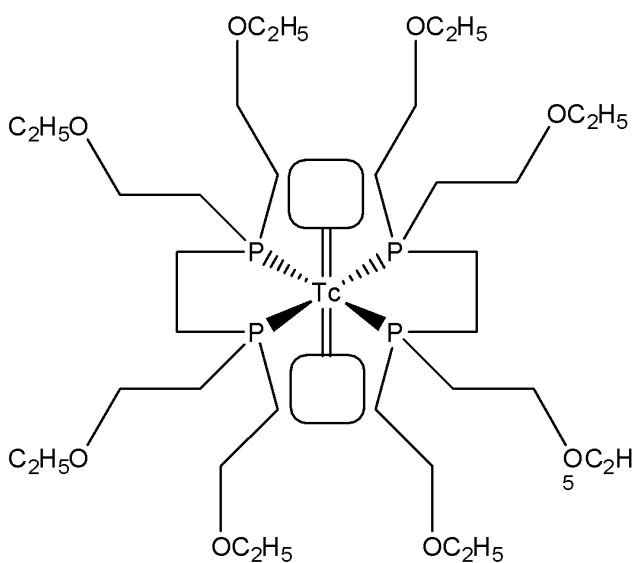
<sup>99m</sup>Tc läbib \_\_\_\_\_ lagunemise energiaga \_\_\_\_\_ keV, mis on võrreldav röntgenkiirtega vahemikus 20–150 keV, mida kasutatakse tavalises radiograafias. Erinevalt eelnevast saab <sup>99m</sup>Tc radiatsiooni datekteerimisel patsiendi keha seest gamma kaameraga \_\_\_\_\_-dimensionaalse pildi kudetest ja organitest. Pilt tehakse enne kui pool <sup>99m</sup>Tc on lagunenu ehk hiljemalt \_\_\_\_\_ tunni jooksul radiofarmatseutilise preparaadi manustamisest. <sup>99m</sup>Tc radioaktiivsus alaneb 1%-ni algsest aktiivsusest \_\_\_\_\_ tunniga. <sup>99</sup>Tc radioaktiivsus on \_\_\_\_\_% <sup>99m</sup>Tc algsest aktiivsusest. Suuremas osas <sup>99m</sup>Tc radiofarmatseutilistes preparaatides, <sup>99m</sup>Tc (elueeritud tehneetsium-99m generaatorist) muudetakse kompleksühendiks, millel on spetsiifilised biokeemilised omadused: \_\_\_\_\_ kinnitub hüdroksüapatiidile ning kasutatakse luude skanneerimiseks, \_\_\_\_\_ tungib läbi lipiidsete membraanide ja kasutatakse südame skanneerimiseks, \_\_\_\_\_ ületab vere-aju barjääri ja kasutatakse aju skanneerimiseks.



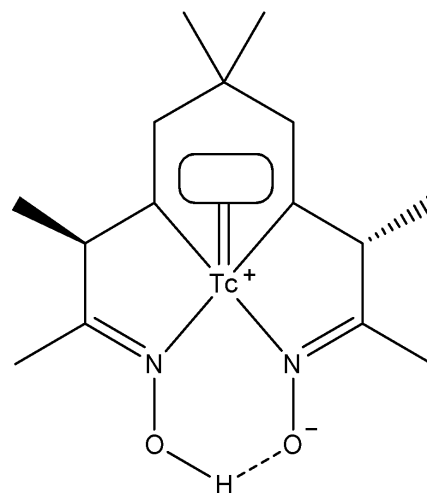
difosfonaat



karbonüül



tetrofosmiin



eksametasiim

Tänu sihipärasemale kujutamisele ja teraapiale on tulevased rakendused  $^{99m}\text{Tc}$  biomolekulide märgistamiseks tõenäoliselt mitmekesised ja kaugeleulatuvad.

Tehneetsium \_\_\_\_\_ on oluline lähteaine spetsiifilistele kompleksühenditele; see sisaldab kahte tüüpi ligande – üks on hea lahkuv rühm ja teine on tugevalt seotud tehneetsiumiga.

### Osa III. Reenium – supermaterjalide element

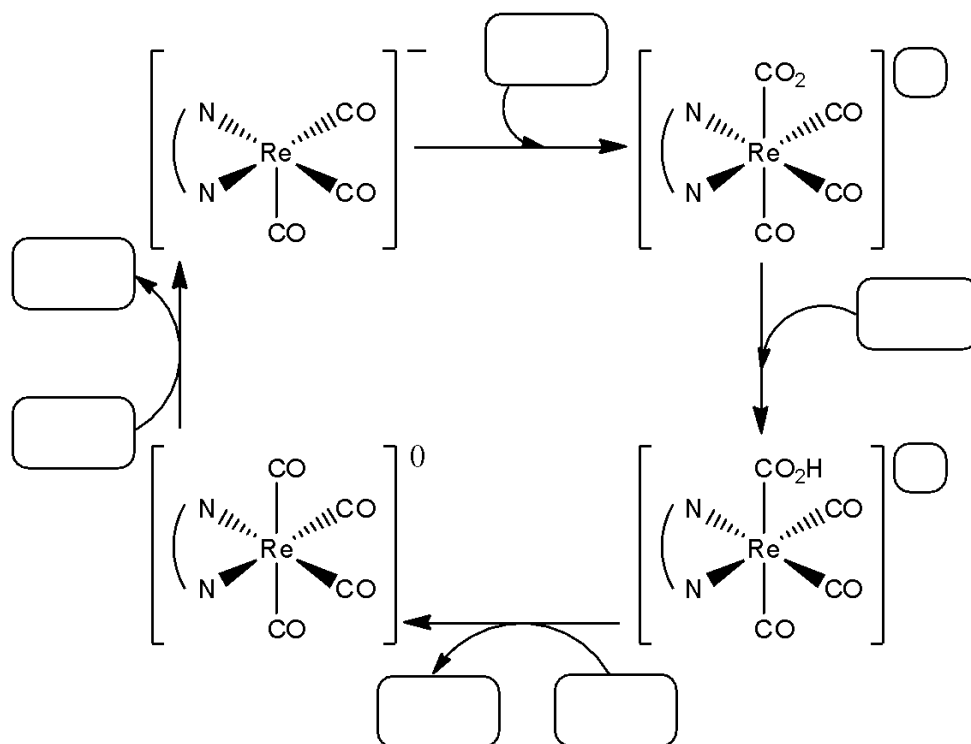
Reeniumit kasutatakse supersulamites ja katalüsaatorites. Reeniumi kloriidid on lähteained, et sünteesida katalüütilisi kompleksühendeid. Reaktsioonil klooriidiga moodustab reenium tahke ühendi **A** ( $w_{\text{Cl}} = 48.77\%$ ), mis termiliselt laguneb molekulaarseks kloriidiks **B** ( $w_{\text{Cl}} = 36.35\%$ ) ja klooriks. Kloriid **A** moodustub ka molekulaarse kloriidi **C** lagunemisel, mis on toatemperatuuril ebastabiilne. Re koordinatsiooni arv on (kaasaarvatud Re-Re sidemete puhul) sama molekulides **A**  $[\text{Cl}_a\text{Re}(\mu\text{-Cl})]_2$ , **B**  $[\text{Cl}_b\text{Re}(\mu\text{-Cl})]_3$ , ja **C**, kus  $\mu$  tähistab, et kloriid on sillaks kahe reeniumi aatomi vahel (Re–Cl–Re).

1.3. **Joonista** molekulide **A–C** struktuurivalemid.

|          |          |          |
|----------|----------|----------|
| <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b> |
|          |          |          |

Reeniumi võimalikud rakendused katalüüsis hõlmavad CO<sub>2</sub> redutseerimist CO-ks.

1.4. **Täida** lüngad (laengud, reagentid ja saadused) katalüüsi tsükli, mis illustreerib elektrokeemilise redutseerimise mehhanismi (sealhulgas H<sup>+</sup> ja e<sup>-</sup>-ga).


**Osa IV. Bohrium - tõenäoliselt kõige igavam element Universumis.**

Bohrium kuulub ülraskete elementide perekonda, mis võiks toimida võimsa tuumakütusena, näiteks tulevastel tuumalõhustumise teel toimuvatel kosmosemissioonidel. Isotoopidel, millel on "maagiline" arv prootoneid (114) või neutroneid (184), võiks teoreetiliselt olla piisavalt pikk poolestusaeg, et neid saaks kasutada tuumareaktorites. Sünteesitud isotoopide poolestusaeg (<sup>271</sup>Bh puhul 2,9 s, <sup>272</sup>Bh puhul 8,8 s ja <sup>274</sup>Bh puhul 54 s) näitab stabiliseerumise trendi ( $\log T_{1/2} = aA^{1/6} + b$ ) "stabiilsuse saare" suunas kahekordse maagilise <sup>298</sup>Fl lähedal.

1.5. **Hinda**  $Bh$  kõige stabiilsema isotoobi poolestusaega (aastates). **Tee** ennustus selle kohta, kas bohrium leiab tulevikus mingit rakendust.

Poolestusaeg:

Ennustus:

### Ülesanne 3 – Lihtne pinnakeemia (8% kogupunktidest)

| Problem No.3 (8%) | Question | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | Sum |
|-------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                   | Points   | 5   | 4   | 4   | 3   | 2   | 18  |
|                   | Result   |     |     |     |     |     |     |

Pinna täitumisaste ( $\theta = N_{\text{occ}}/N_{\text{max}}$ , kus  $N_{\text{occ}}$  on täidetud adsorptsioonitsentrite arv ja  $N_{\text{max}}$  on adsorptsioonitsentrite koguarv) sõltuvust rõhust kirjeldavad adsorptsiooni isotermid. Kõige rohkem kasutatav adsorptsiooni isotherm on Langmuir adsorptsiooni isotherm. Langmuiri isothermi tuletamiseks arvestame järgmisi adsorptsiooni ja desorptsiooni kiiruseid:

$$r_{\text{ad}} = k_{\text{ad}}p(1 - \theta)^n$$

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}}\theta^n$$

3.1. Eeldades statsionaarset olekut näita, et pinna täitumisastme  $\theta$  sõltuvus rõhust ja adsorptsiooni/desorptsiooni kiiruskonstantide suhtest ( $\alpha = k_{\text{ad}}/k_{\text{des}}$ ) avaldub kui

$$\theta = \frac{(\alpha p)^{1/n}}{1 + (\alpha p)^{1/n}}.$$

Edasi käsitleme erijuhtumit – mitte-dissotsiatiivset adsorptsiooni – kus adsorptsioon ja desorptsioon on esimest järku reaktsioonikineetikaga ( $n = 1$ ).

Sel juhul adsorptsiooni isotherm on

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}.$$

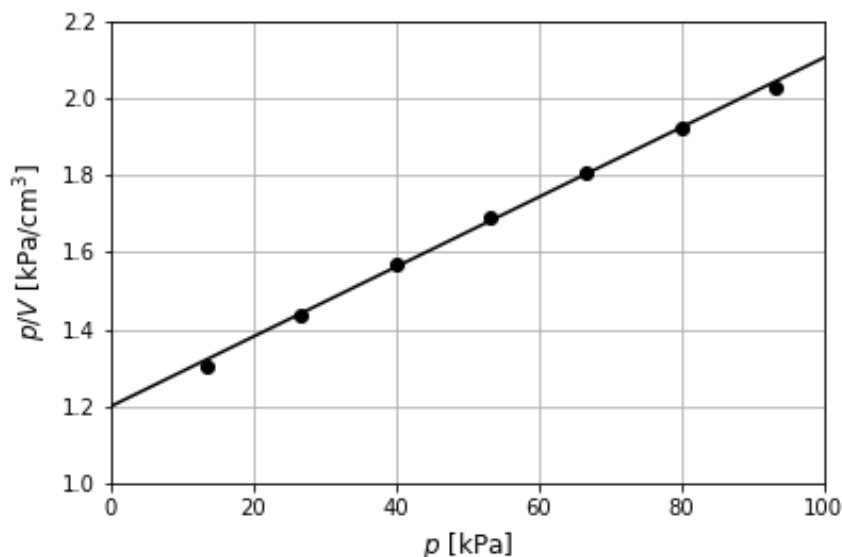
Eksperimentides ei saa me täidetud adsorptsioonitsentrite arvu vahetult mõõta. Selle asemel vaatleme adsorbeerunud gaasi ruumala  $V$  ja maksimaalse täituvuse juures adsorbeerunud gaasi ruumala  $V_{\text{max}}$  suhet. Niimoodi saadud isothermi avaldis on

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{max}}} = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}.$$

Lihtsa algebra abil saame võrrandi lineariseerida:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{\alpha V_{\text{max}}} + \frac{1}{V_{\text{max}}} p.$$

Katses, kus uuriti CO adsorptsiooni sõel 273 K juures saadi järgmine graafik. Tumedad täpikesed näitavad eksperimentaalselt kogutud andmepunkte ja sirge näitab kõige paremini sobivat trendijoont.

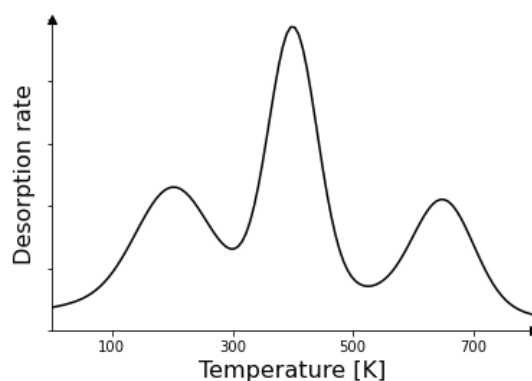


3.2. **Määra**  $\alpha$  ja  $V_{\max}$  kasutades graafikut.



Kasulik meetod desorptsiooni kineetika uurimiseks ja desorptsiooni aktivatsioonienergia määramiseks on termiline desorptsiooni spektroskoopia (TDS). Selle meetodi puhul kuumutatakse proovi lineaarse temperatuurimuutusega ja jälgitakse desorptsiooni kiirust. Temperatuuril, kus hakkab toimuma kiire desorptsioon, täheldatakse kiiruse haripunkti. Peale proovi edasi kuumutamist väheneb kiirus adsorbeerunud liikide puudumise tõttu.

Uuringutes saadud spektrite skemaatiline esitus on näidatud joonisel – mitu piiki esindavad mitut adsorptsioonitsentrit koos vastavate desorptsiooni aktivatsioonienergiatega.



Desorptsiooni aktivatsioonienergia ( $E_d$ ) leidmiseks alustame desorptsioonikiiruse võrrandist ja arvestame, et desorptsioonikiiruse konstant järgib Arrheniuse seadust, kus  $\nu$  on eksponendieelne tegur,

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{des}} \theta = \nu \theta \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right).$$

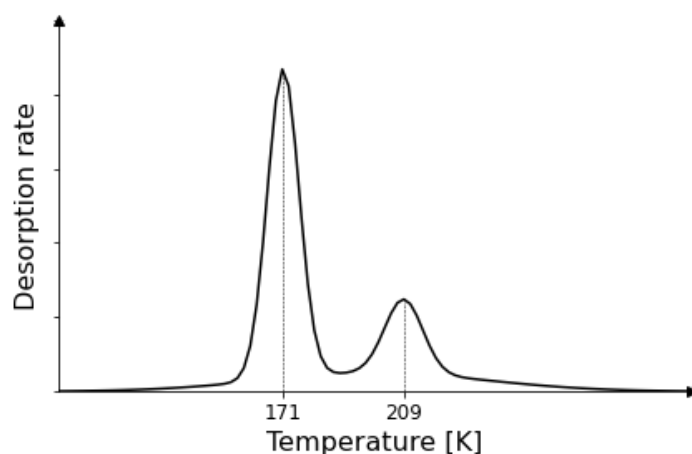
Võttes arvesse, et temperatuuri muutus katse ajal on  $T = T_0 + \beta t$ , kus  $\beta$  on temperatuuri tõusmise kiirus, ja integreerides kiiruseadust, saadakse suhe, kus  $T_{\text{max}}$  on temperatuur haripunktis.

$$\frac{E_d}{k_B T_{\text{max}}^2} = \frac{\nu}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_{\text{max}}}\right)$$

3.3. **Näita**, et eelnevat võrrandit saab avaldada kujul  $E_d = k_B T_{\text{max}} (\ln(\nu T_{\text{max}}/\beta) - 3,64)$ .

Vihje:  $\ln(E_d/k_B T_{\text{max}}) \approx 3,64$ .

TDS katse viidi läbi etüülbenseeni desorptsiooni uurimiseks pürolüütilisel grafiidil. Vaadeldi kahte piiki spektris, millest üks oli 171 K juures ja teine 209 K juures. Piik 209 K juures vastab desorptsioonile adsorptsioonikihist, mis asub otse pinnal, samas kui piik 171 K juures vastab desorptsioonile alumistest kihtidest.



3.4. **Arvuta** desorptsiooni aktivatsioonienergiad (väljendatuna ühikutes  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) etüülbenseeni desorptsiooni jaoks pürolüütilisest grafiidist. Võta temperatuuri tõusmise kiiruseks  $\beta = 1 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  ja eksponendieelseks teguriks  $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

Vihje: valem alapunktis 3.3 annab desorptsiooni aktivatsioonienergia ühe aatomi kohta.

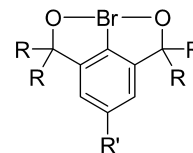
Üks meetodi puudusi on see, et selle täpsus sõltub suuresti eksponendieelse teguri täpsusest.

3.5. **Arvuta** viga desorptsiooni aktivatsioonienergia hinnangulises väärtuses 209 K juures, kui tegelik eksponendieelne tegur on 1000 korda suurem.

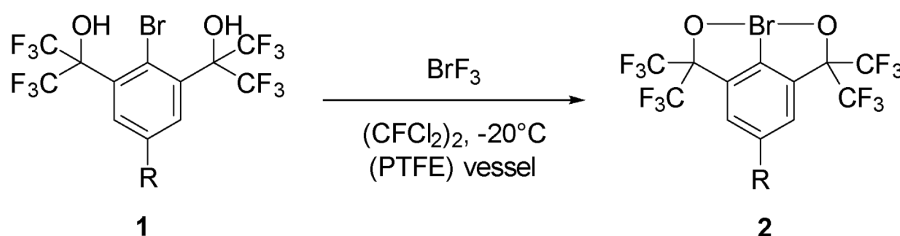
## Ülesanne 4 – Broom paneb hullu (10% of total)

| Problem No.4<br>(10%) | Question | 4.1 | 4.2 | 4.3 | 4.4 | 4.5 | 4.6 | 4.7 | 4.8 | Sum |
|-----------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                       | Points   | 2   | 12  | 6   | 2   | 13  | 9   | 9   | 11  | 64  |
|                       | Result   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

Broom(III)-reagendid on oma ainulaadsete omaduste tõttu huvitavad ühendid orgaanilise keemia valdkonnas. Kuigi nende stabiilsus ja suur oksüdeerimisvõime võivad muuta nende käsitlemise keeruliseks, on nad olnud ka uuendusliku sünteetilise muundamise tööriistadeks. Selles ülesandes uurite mõnede hüpervalentsete brom(III)-reagentide (nagu näiteks paremal) sünteesi, millest mõnda on uuritud Läti orgaanilise sünteesi instituudis (LIOS).



Traditsiooniliselt on selliseid ühendeid nagu **2** sünteesitud  $\text{BrF}_3$ -st ja arüülbromiidist **1** vastavalt järgmisele skeemile:



4.1.  $\text{BrF}_3$  valmistamine keemilise protsessi abil on keeruline, kuna see hõlmab kahe ohtliku ühendi,  $\text{Br}_2$  ja  $\text{F}_2$  kasutamist, mis nõuavad erilisi ohutusmeetmeid. Lisaks tekib reaktsiooni käigus kaks muud ainet, mis tuleb eraldada fraktsionaalse destillatsiooni abil, mis muudab protsessi veelgi keerulisemaks. **Kirjuta** kahe kõrvalsaaduse valemid.

Teine komplikatsioon tuleneb asjaolust, et  $\text{BrF}_3$  on väga reaktiivne ja võib toatemperatuuril reageerida mitte ainult veega (andes kaks hapet ja hapniku), vaid ka teiste tavaliste lahustitega nagu atsetonitril  $\text{CH}_3\text{CN}$  (andes fluoroalkaani ja kaks lihtainet) ja isegi klaasiga (andes kaks gaasi ja pruuni vedeliku).

4.2. **Kirjuta**  $\text{BrF}_3$  ja a) vee, b) atsetonitrili ja c) ränidioksiidi vaheliste reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid.

a)

b)

c)

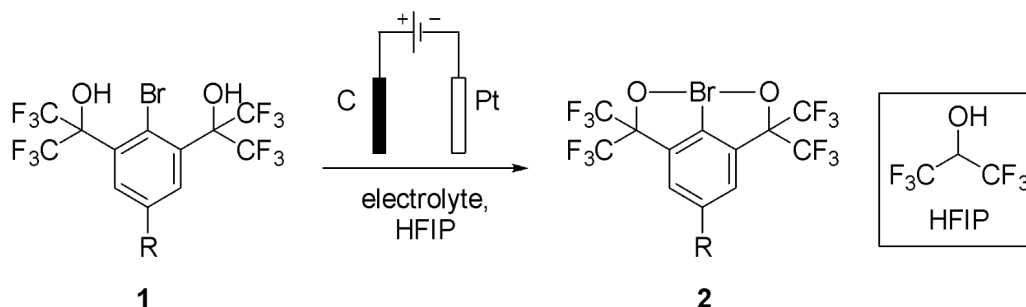
4.3. Kolmas komplikatsioon tuleneb  $\text{BrF}_3$  võimest homolüüsuda radikaalideks, soodustades soovimatuid kõrvalreaktsioone. **Esita** radikaalmehhanism (koosneb kolmest radikaalreaktsioonist) üldise alkaani  $\text{RCH}_3$  võimaliku fluorimise kohta. Märkus - muude kolmevalentsete broomiühendite moodustumine on väga ebatõenäoline!



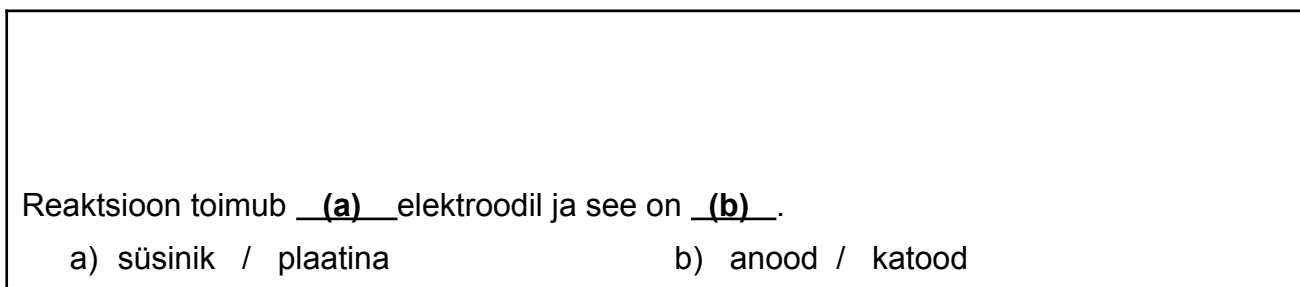
4.4. **Kirjuta** veel kahe kõrvalsaaduse valemid, mis võivad tekkida, kui reaktsiooni terminatsiooni samm on eelnevalt kirjutatust erinev.



LIOS-is on välja töötatud uus meetod ühendi **2** sünteesimiseks, mis hõlmab ühendi **1** oksüdeerimist ühemahutilises elektrokeemilises elemendis (*undivided electrochemical cell*):



4.5. Kuna reaktsioon toimub ühemahutilises elemendis, peaks teisel elektroodil toimuma vastureaktsioon. **Esita** tasakaalustatud poolreaktsiooni võrrand. **Tõmba ringid ümber** õigetele vastustele tekstis. Vihje: Oksüdatsiooni poolreaktsiooni võrrandi tasakaalustamine võib aidata.



Reaktsioonis **1** → **2** muutub bromiini hübridisatsioon (c) -st (d) -ks, samas kui selle geomeetria (VSEPR põhjal) muutub (e) -st (f) ks. Nurk O-Br-C ühendis **2** on umbes (g).

c)  $sp$  /  $sp^2$  /  $sp^3$  /  $sp^3d$  /  $sp^3d^2$  /  $sp^3d^3$

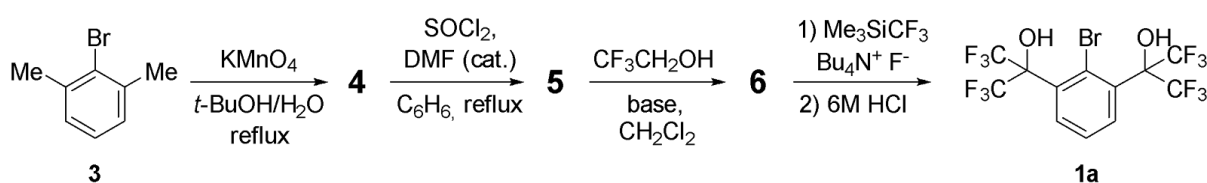
d)  $sp$  /  $sp^2$  /  $sp^3$  /  $sp^3d$  /  $sp^3d^2$  /  $sp^3d^3$

e) lineaarne / kõver / T-kujuline / tetraeedriline / oktaeedriline / trigonaalne bipüramidaalne

f) lineaarne / kõver / T-kujuline / tetraeedriline / oktaeedriline / trigonaalne bipüramidaalne

g)  $45^\circ$  /  $60^\circ$  /  $75^\circ$  /  $90^\circ$  /  $105^\circ$  /  $120^\circ$

Ühendit **1a** võib sünteesida ühendist **3** vastavalt järgmisele skeemile:



4.6. **Joonista** vaheühendite **4–6** struktuurid. Märkus: Ühendi **6** brutovaalem on  $C_{12}H_7BrF_6O_4$ !

|          |          |          |
|----------|----------|----------|
| <b>4</b> | <b>5</b> | <b>6</b> |
|          |          |          |

Elektrokeemiline modifikatsioon on atraktiivne ka seetõttu, et reaktsiooni kulgu on võimalik jälgida ka ilma välise sekkumiseta.

Katkestades keemilise reaktsiooni ja viies läbi tsüklilise voltammomeetria eksperimendi, saame tsüklilise voltammogrammi, mis näitab voolu ja elektrilise potentsiaali vahelist seost. Kuna vaadeldakse sama redoksprotsessi, on ka potentsiaal sama, mis võimaldab võrrelda tippvoolu  $i_p$  eri ajahetkedel. Tippvool  $i_p$  on proportsionaalne pindala  $A$  ja laotuskiirusega (ingl  $k$  potential sweep rate)  $v$ . Seda seost kujutab Randle–Sevciki võrrand:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot z^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot c \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}}$$

kus  $z$  = ülekantud elektronide arv;  $A$  = reaktiivne pindala;  $c$  = kontsentratsioon;  $D$  = difusioonikoefitsient;  $v$  = laotuskiirus.

4.7. Oletame, et oled saanud teada ühendi **1** oksüdeerimise tippvoolud enne eksperimendi algust ( $i_{p,0}$ ) ja teatud ajahetkel  $t$  ( $i_{p,t}$ ). **Tuleta** võrrand reaktsiooni saagise arvutamiseks ajahetkel  $t$ .

Randles–Sevciki võrrand kehtib siiski ainult pöörduvate süsteemide korral ja eksperimentaalsed tõendid näitavad, et funktsionaalrühm R võib muuta seda, kas konkreetne ühend selle reaktsiooni puhul läbib pöörduvat oksüdatsiooni, mistõttu see meetod ei sobi reaktsiooni kulgemise jälgimiseks.

Alternatiivne meetod hõlmab kvantitatiivse IR-spektroskoopia kasutamist Br–O sideme moodustumise jälgimiseks, mõõtes selle neelduvust (konstantse  $\lambda$  juures) Beer–Lamberti võrrandi abil. Siiski on mõned probleemid, nimelt: 1) ebamäärasus seoses molaarse neeldumiskoefitsendi ja optilise teepikkusega, 2) taustneeldumine (ingl k *background absorption*), 3) sünteetilise keemiku laiskus vahepealsete väärtuste arvutamisel.

Neid probleeme saab lahendada 1) mõõtes produkti neeldumise väärtused teadaoleva kontsentratsiooni juures, 2) mõõtest taustneeldumise, 3) tuletades väärtuste arvutamiseks võrrandi.

4.8. **Tuleta** reaktsiooni **1**  $\rightarrow$  **2** saagise arvutamise võrrand ja arvuta saagis reaktsiooni jaoks, mille ühendi **1** algkontsentratsioon on  $c_0 = 1 \text{ mM}$ , mõõdetud neeldumine ajahetkel  $t$  on  $A_t = 0,986 \text{ AU}$  ja taustaneeldumine  $A_0 = 0,054 \text{ AU}$ . Ühendi **2** kontsentratsiooniga  $0,5 \text{ mM}$  proovi mõõdetud neeldumine on  $A_x = 0,729 \text{ AU}$ .

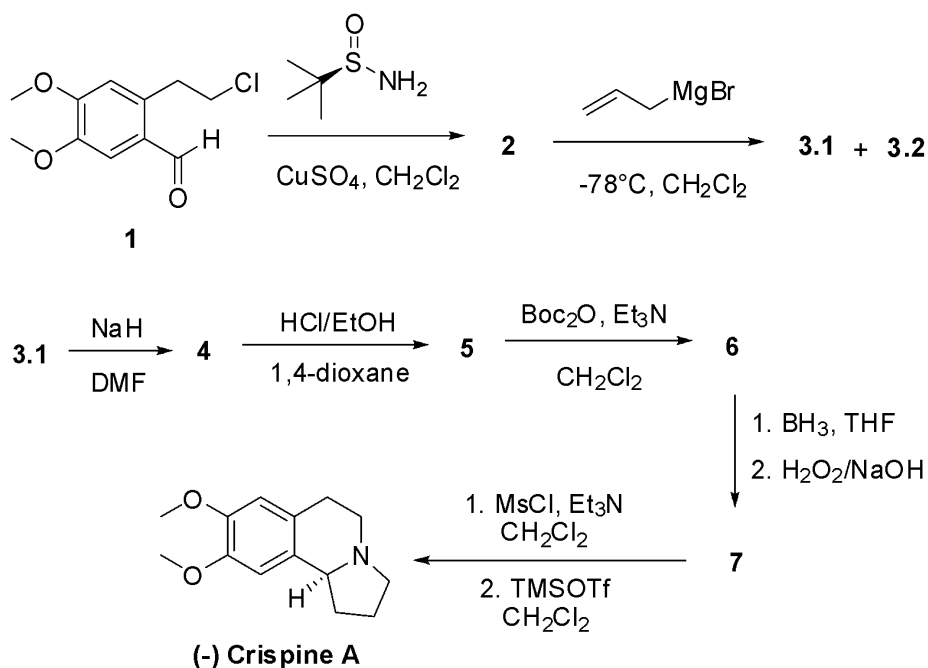


## Ülesanne 5 – Sünteetilised alkaloidid (10% kogupunktidest)

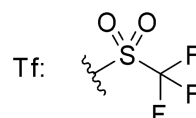
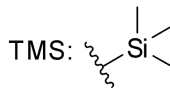
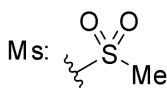
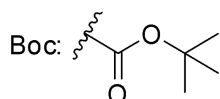
| Problem No.5 (10%) | Question | 5.1 | 5.2 | 5.3 | 5.4 | 5.5 | 5.6 | 5.7 | 5.8 | 5.9 | 5.10 | 5.11 | Sum |
|--------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|
|                    | Points   | 12  | 16  | 2   | 8   | 4   | 20  | 12  | 10  | 8   | 8    | 4    | 104 |
|                    | Result   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |     |

Alkaloidid krispiin A ja krispiin B on eraldatud bioaktiivsete komponentidena taimest *Carduus crispus* L., mida on kasutatud külmetuse, kõhuvalu ja reuma raviks. Teatatud on ka nende ühendite märkimisväärsest tsütotoksilisest toimest osadele inimese vähirakkudele. Krispiin A ja krispiin B on mõlemad väga sarnase struktuuriga ja kuuluvad pürrolisokinoliin alkaloidide perekonda.

Enantiomeerselt puhta (–) krispiin A süntees algab aldehüüdist **1**. Aldehüüdi **1** töötlemisel (*R*)-tert-butaansulfiinamiid veevaba  $\text{CuSO}_4$  juuresolekul tekkis aine **2**. Allüülmagneesiumbromiidi lisamisel ainele **2**  $-78^\circ\text{C}$  juures  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -s tekkis kahe diastereomeeri **3.1** (põhiprodukt) ja **3.2** (kõrvalprodukt) segu. Diastereomeerne segu eraldati lihtsalt kolonnkromatograafiaga ja edasistes sünteesietappides kasutati ainult ühendit **3.1**. Järgmiste etappide jooksul muudeti ühend **3.1** lõpuks (–) krispiin A-ks, nagu on näidatud alljärgnevas skeemis.



DMF – dimetüülformamiid; THF – tetrahüdrofuraan



5.1. **Joonista** ühendite **2**, **3.1** ja **3.2** stereokeemilised struktuurivalemid.

|          |            |            |
|----------|------------|------------|
| <b>2</b> | <b>3.1</b> | <b>3.2</b> |
|          |            |            |

5.2. **Joonista** ühendite **4**, **5**, **6** ja **7** stereokeemilised struktuurivalemid.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>4</b> | <b>5</b> |
|          |          |
| <b>6</b> | <b>7</b> |
|          |          |

5.3. **Määra** (–) krispiin A stereotsentri absoluutne konfiguratsioon kasutades R/S nomenklatuuri.

|  |
|--|
|  |
|--|

Kui ühendite **3.1** ja **3.2** segu kasutatakse sünteesil ilma neid üksteisest eraldamata, saadakse lõpuks kahe enantiomeeri (–) krispiin A ja (+) krispiin A vedel segu. Selle segu eripöörang oli  $-72,8^\circ$ . Enantiomeerselt puhta (–) krispiin A eripöörang on  $-91,0^\circ$ .

Valem enantiomeerse liia arvutamiseks:  $ee = (\omega_1 - \omega_2) / (\omega_1 + \omega_2)$

$\omega_1$  – ühe enantiomeeri murd segus

$\omega_2$  – teise enantiomeeri murd segus

5.4. **Arvuta** enantiomeerne liig selles (–) krispiin A ja (+) krispiin A segus. **Arvuta** enantiomeeride suhe segus ja näita selgelt, millist enantiomeeri on segus rohkem (põhiprodukt) ja millist vähem (kõrvalprodukt).

ee = \_\_\_\_\_ %

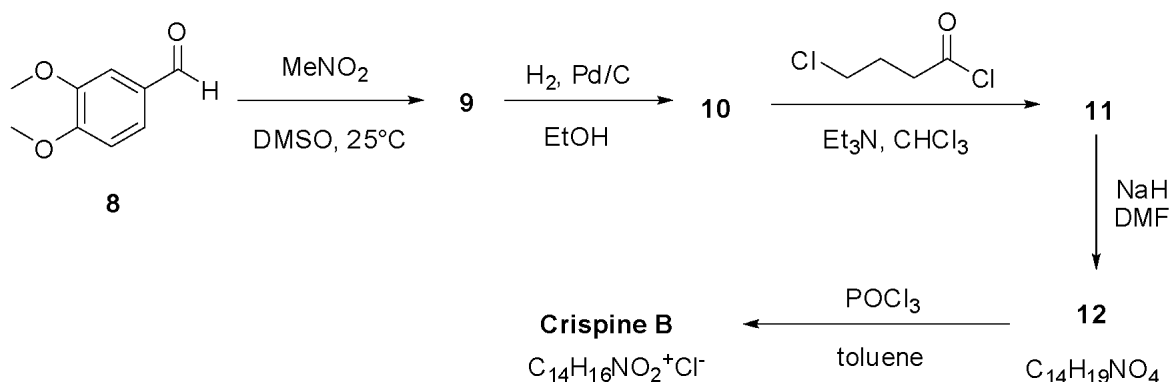
Enantiomeeride suhe = \_\_\_\_\_

Põhiprodukt on \_\_\_\_\_; kõrvalprodukt on \_\_\_\_\_;

5.5. **Vali** õiged väited.

- ☐ (–) enantiomeer on alati (R) isomeer
- ☐ (–) enantiomeer on alati (S) isomeer
- ☐ (–) enantiomeeril on alati positiivne eripöörang
- ☐ (–) enantiomeer on alati negatiivne eripöörang
- ☐ Pole ühtegi tõest väidet

Krispiin B süntees algas aldehüüdist **8**. Peale mitmeid keemilisi transformatsioone saadi krispiin B. On teada, et krispiin B on sool, mille katiooni molekulaarne valem on  $C_{14}H_{16}NO_2^+$ .



DMSO on dimetüülsulfoksiid

$^1H$  NMR spektri andmed:

Ühend **9**  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 2.74 (br. s., 1H), 3.88 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 4.50 (dd,  $J = 3.2, 13.2$  Hz, 1H), 4.62 (dd,  $J = 9.6, 13.2$  Hz, 1H), 5.42 (dd,  $J = 3.2, 9.6$  Hz, 1H), 6.86-6.94 (m, 3H).

Krispiin B  $^1H$  NMR (deutreeritud MeOH)  $\delta$ : 2.63 (q, 2H), 3.89 (t, 2H), 4.08 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.91 (t, 2H), 7.57 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 8.07 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 8.36 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H).

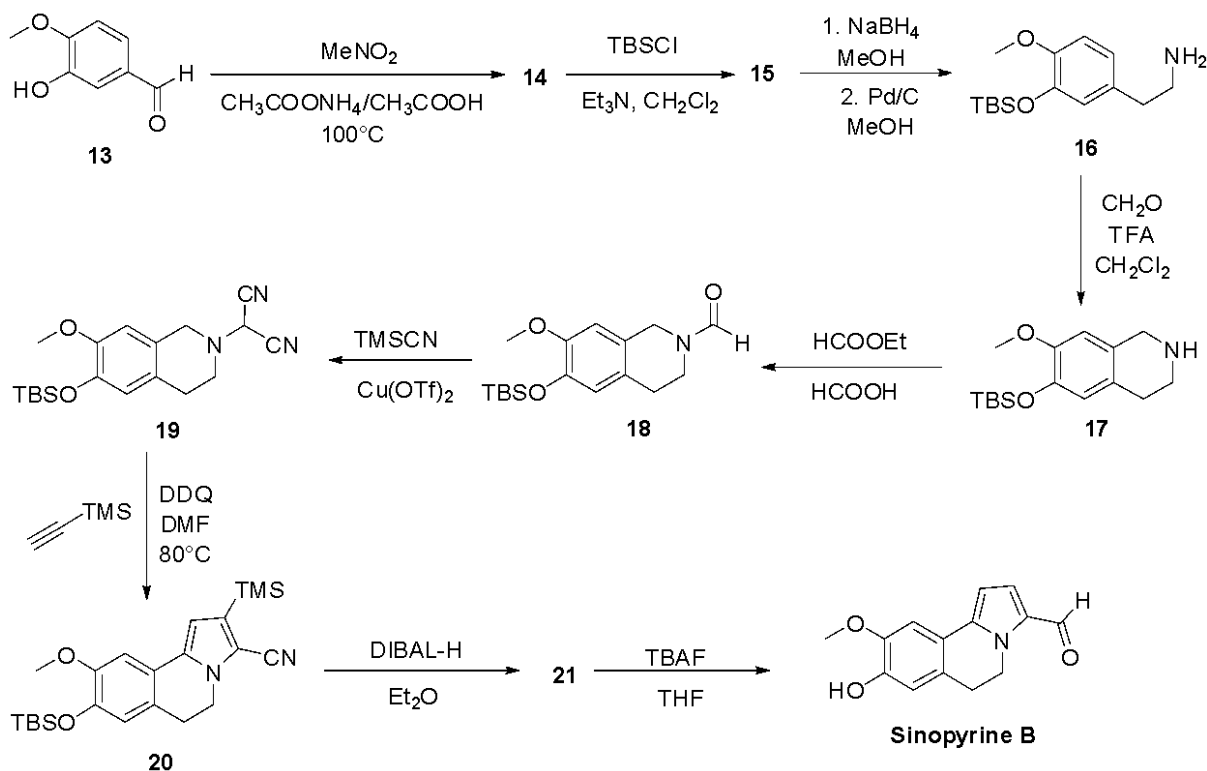
Lühendite tähendused: s – singlet, br. s. – broad singlet, d – doublet, dd – doublet of doublets, t – triplet, q – quartet, m – multiplet.

5.6. **Joonista** ainete **9**, **10**, **11**, **12** ja **krispiin B** struktuurivalemid stereokeemilist informatsiooni esitamata.

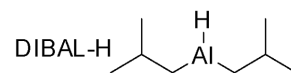
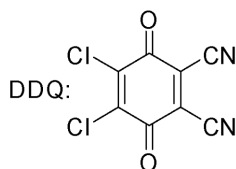
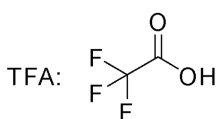
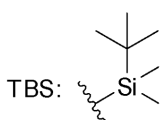
|           |           |
|-----------|-----------|
| <b>9</b>  | <b>10</b> |
| <b>11</b> | <b>12</b> |

**Krispiin B**

Teine alkaloid, mis on struktuurilt väga sarnane krispiin A ja krispiin B-ga, on sinopüreen B, mida leidub taimes *Sinomenium acutum*. Seda saab sünteesida aldehüüdist **13**.



TBAF – tetrabutüül ammooniumfluoriid



$^1\text{H}$  NMR spektri andmed ühendile **14**:

Ühend **14**  $^1\text{H}$  NMR (deutereeritud DMSO)  $\delta$ : 3.81 (s, 3H), 6.84 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.28 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.46 (s, 1H), 8.01 (d,  $J = 13.4$  Hz, 1H), 8.13 (d,  $J = 13.4$  Hz, 1H), 10.00 (br. s., 1H).

5.7. **Joonista** ühendite **14**, **15** ja **21** struktuurivalemid.

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| <b>14</b> | <b>15</b> | <b>21</b> |
|-----------|-----------|-----------|

5.8. Reaktsiooni **16** → **17** kutsutakse Pictet-Spengler isokinoliini sünteesi reaktsiooniks. **Joonista** reaktsiooni **16** → **17** toimumise mehhanism.

Üks peamisi samme selles sünteesis on kolmeastmeline reaktsioon **19** → **20**, kus moodustub pürrooli ring. Kõik algab üliidi moodustumisest pärast HCN eemaldamist. Seejärel toimub tsükloliitumise reaktsioon ning lõpuks moodustub pürrooli ring DDQ juuresolekul.

5.9. **Joonista** kõige stabiilsema vaheühendist üliidi korrektne resonantsstruktuur, mis moodustub pärast HCN-i eemaldumist ja mis tegelikult osaleb edasistes reaktsioonietappides. **Joonista** ühendi struktuur, mis moodustab vahetult pärast tsükloliitumise reaktsiooni (enne kui DDQ hakkab toimima).

|        |                              |
|--------|------------------------------|
| Üliid: | Ühend peale tsükloliitumist: |
|        |                              |

5.10. **Nimeta** tsükloliitumise reaktsioon, kasutades kahte erinevat süsteemi, kirjutades tähtede  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ja  $\delta$  asemel sobivad numbrid. Sulgudesse ( ) kirjutatuna, näitavad numbrid **aatomite** kogust igas reaktiivis, mis osales tsükloadditsiooni reaktsioonis. Nurksulgudesse [ ] kirjutatuna näitavad numbrid elektronide hulka igas reaktiivis, mis osales tsükloliitumise reaktsioonis.

( $\alpha+\beta$ )

[ $\gamma+\delta$ ]

|            |            |
|------------|------------|
| $\alpha$ = | $\gamma$ = |
|            |            |
| $\beta$ =  | $\delta$ = |
|            |            |

5.11. Mis on DDQ roll selles reaktsioonis? **Vali** õige vastus.

|                                                                                                                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Oksüdeerija<br><input type="checkbox"/> Redutseerija<br><input type="checkbox"/> Katalüsaator<br><input type="checkbox"/> Inhibiitor |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

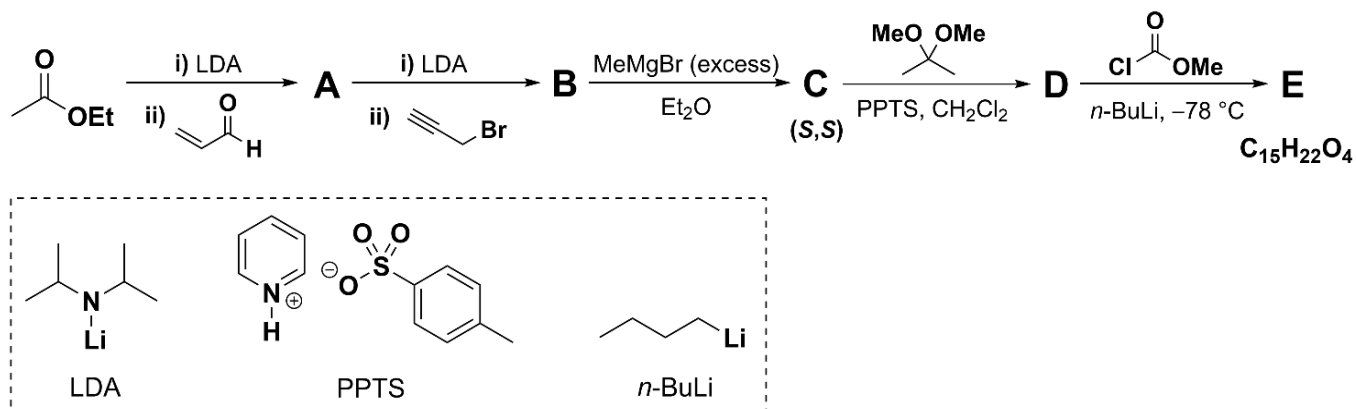
## Ülesanne 6 – Mürgised seemed meie seas (12% of total)

| Problem No.5<br>(12%) | Question | 5.1 | 5.2 | 5.3 | 5.4 | 5.5 | 5.6 | 5.7 | 5.8 | 5.9 | Sum |
|-----------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                       | Points   | 10  | 5   | 17  | 2   | 2   | 2   | 12  | 2   | 8   | 70  |
|                       | Result   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

Fütoaleksiinid on looduslikult esinevad antimikroobsed ühendid, mida taimed toodavad nakkuskohas vastuseks patogeenidele. Seega on neil oluline roll üldises taimehaiguste vastases kaitsemehhanismis. Fütoaleksiinid võivad sissetungivale organismile vastu astuda mitmel erineval viisil, sealhulgas häirides ainevahetust, lõhkudes rakuseinu või pärssides paljunemist.

Lubiminool on spirotsükliline fütoaleksiin, mis eraldati esmakordselt teatud seenega (*Phytophthora infestans* või *Glomerella cingulata*) nakatunud kartulitaimedest. Kuigi lubiminoolil endal on samuti bioaktiivsed omadused, on see vaheühend olulisemate ja potentsemate seenevastaste ainete biosünteesi jadas.

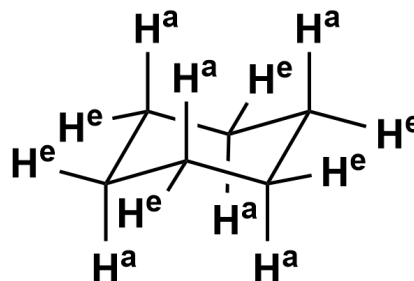
Selles ülesandes uurid lubiminooli väga stereoselektiivset totaalsünteesi, milles kasutati radikaalkaskaadreaktsiooni selle võtmetähtsusega sammul spirotsüklilise tuuma loomisel. Süntees algas etüülatsetaadi liitiumenolaadi stereoselektiivse aldoollitumisega akroleiinile, mis andis beeta-hüdroksüestri **A** valdavalt *R*-isomeerinä. Propargüülamine propargüülbromiidiga LDA juuresolekul andis seejärel ühendi **B**, mis omakorda muudeti **C**-ks metüül-Grignardi liiaga. Ühendi **C** kaitsmine atsetoonatsetaalina ja sellele järgnev töötlemine metüülklorformiaadiga andis ühendi **E**.



6.1. **Joonista** ühendite **A-E** struktuurivalemid, võttes arvesse stereookeemiat

|          |          |                               |
|----------|----------|-------------------------------|
| <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b>                      |
| <b>D</b> | <b>E</b> | <i>Parandused (vajadusel)</i> |

Ühendi **A** moodustumise stereoselektiivsus tuleneb kahe võimaliku üleminekuoleku energeetilistest erinevustest ning selle reaktsiooni tulemust saab ratsionaliseerida Zimmerman-Traxleri mudeli abil. Selle kohaselt kulgeb liitiumenolaadi liitumine tsükliilise kuueliikmelise toolitaolise üleminekuoleku kaudu, mis sarnaneb tsükloheksaani toolkonformatsiooniga (vt joonist). Reaktsiooni stereookeemilise tulemuse määrab lõppkokkuvõttes elektrofiili ruumiline paigutus üleminekuolekus. Madalaima energiaga üleminekuolek on selline, kus elektrofiili kõige mahukam asendaja paikneb ekvatoriaalselt ja kõige väiksem asendaja paikneb aksiaalselt. Joonisel tähistavad  $C_6H_{12}$  aksiaalseid ja ekvatoriaalseid prootoneid vastavalt  $H^a$  ja  $H^e$ .

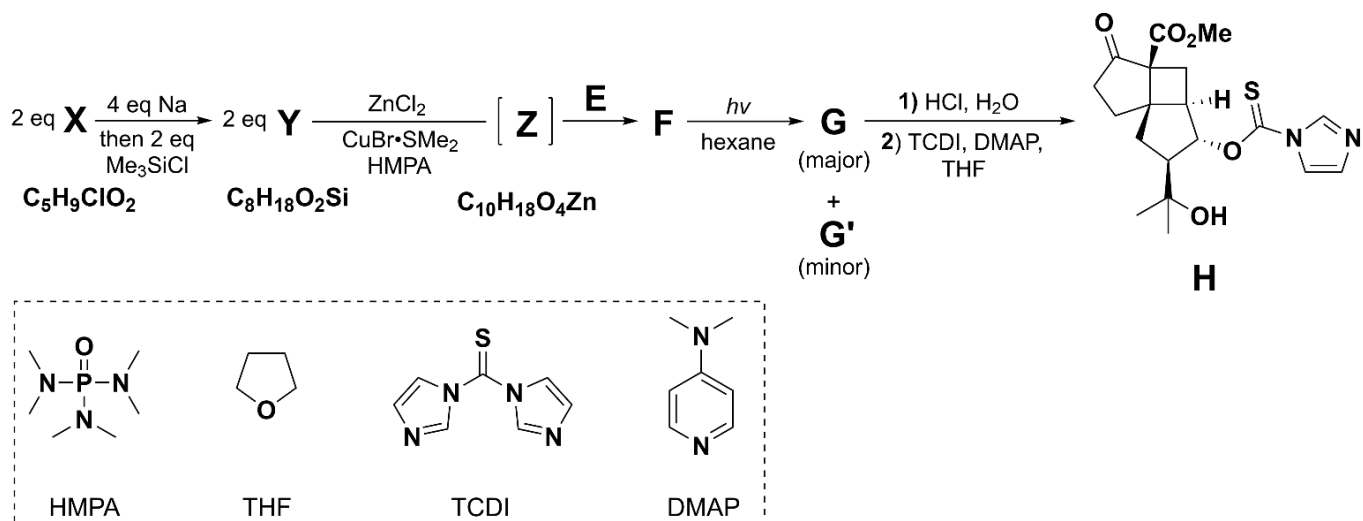


6.2 **Selgita** ühendi **A** stereokeemia tekkimist, kasutades Zimmerman-Traxleri mudelit. Tähista nii moodustuvaid kui ka katkevaid sidemeid katkendliku joonega (- - -).

**Madalaima energia üleminekuolek:**

**Selgitus / järelalus joonistatud üleminekuseisundist:**

Seejärel muudeti ühend **E** formaalselt (3+2) tsükloliitumise teel enooniks **F**. Selleks genereeriti *in situ* tsinkhomoenolaat **Z** 2-st ekvivalendist **Y**-st ja 1-st ekvivalendist  $\text{ZnCl}_2$ -st. Märkus: 1 ekvivalent **Z**-i võib reageerida kuni 2 ekvivalendi **E**-ga. Ühendi **Y** saab moodustada ühendi **X** töötlemisel naatriumiga ning seejärel saadud alkoksiidi reageerimisel trimetüülsilüülkloriidiga. On teada, et **Y** on tsükliline, **X** ja **Z** aga mitte. Ühendi **F** kiiritamisel UV-kiirgusega saadi **G** ja **G'**, vastavalt peamise ja kõrvalproduktina. Kaitsva rühma eemaldamisel ja karbamotioaadi moodustamisel saadi ühend **H**.



6.3. **Joonista** ühendite **X**, **Y**, **Z**, **F**, **G** ja **G'** struktuurivalemid, võttes arvesse stereookeemiat.

|          |          |           |
|----------|----------|-----------|
| <b>X</b> | <b>Y</b> | <b>Z</b>  |
| <b>F</b> | <b>G</b> | <b>G'</b> |

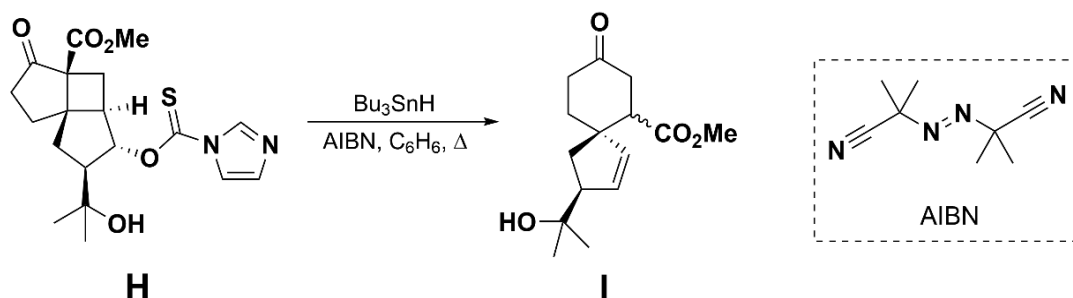
6.4. **Tõmba ring ümber** peritsüklilise reaktsiooni  $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G}$  õigele määratlusele.

elektrotsükliseerumine / tsüklooliitumine / sigmatroopiline ümberasetus /  
 tsükloreversioon / keletroopne reaktsioon / een-reaktsioon / õiget vastust pole antud

6.5. **Tõmba ring ümber** õigele vastusele. Woodward-Hoffman reeglite põhjal on reaktsioon  $F \rightarrow G$ :

konrotatoorne / disrotatoorne / ei konrotatoorne ega disrotatoorne

Ühend **H** on lähteühendiks sünteesi võtmesammule: radikaalkaskaadile, mille produktiks on spirotsükliline ühendi **I**. Kaskaadi esimene samm on tuntud nimereaktsioon.

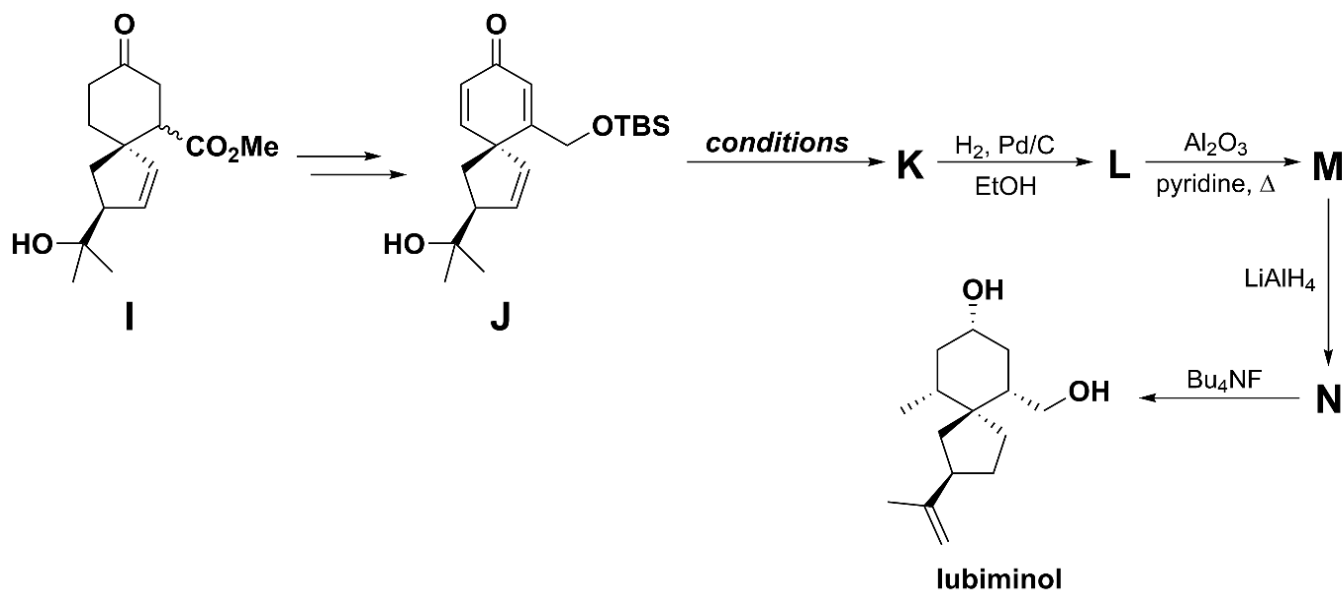


6.6. **Märgi** õige vastus. Radikaalkaskaadi esimese sammu nimi on:

- ☐ Barton-McCombie reaktsioon
- ☐ Mitsunobu reaktsioon
- ☐ Wolff-Kishneri redutseerimine
- ☐ Julia olefinatsioon
- ☐ Corey-Fuchsi reaktsioon

6.7. **Joonistage** reaktsiooni  $H \rightarrow I$  mehhanism, kujutades elektronide liikumist kaarjate poolnooltega (ingl k curly fish-hook arrows). **Märkige** selgelt kõik protsessis tekkivad kõrvalsaadused.

Ühendist **I** valmistati 7 sammuga prekursor **J**. Teatud tingimustel (joonisel **tingimusedconditions**) saadi stereoselektiivselt ühend **K**. See omakorda hüdrogeeniti, et saada ühend **L**, mille kõik süsinik-süsinik sidemed on küllastunud. Sealt edasi jäi sünteesi lõpuleviimiseks vaid kaks lihtsat sammu.



6.8. **Valige** sobiv(ad) reagent(id), et viia ühend **J** ühendiks **K**. Ainult üks vastus on õige.

- ☐  $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$ , MeI

☐ MeMgBr

☐  $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$

☐  $\text{Me}_2\text{CuLi}$

☐  $\text{Me}_3\text{Si}$ , NaH

6.9. **Joonista** ühendite **K-N** struktuurivalemid, võttes arvesse stereookeemiat.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>K</b> | <b>L</b> |
|----------|----------|

Õpilase kood: EST-

|          |          |
|----------|----------|
| <b>M</b> | <b>N</b> |
|----------|----------|