

--	--	--	--	--	--	--	--

2023/24. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavoor

11.–12. klass

Grand prix: 6. ülesanne

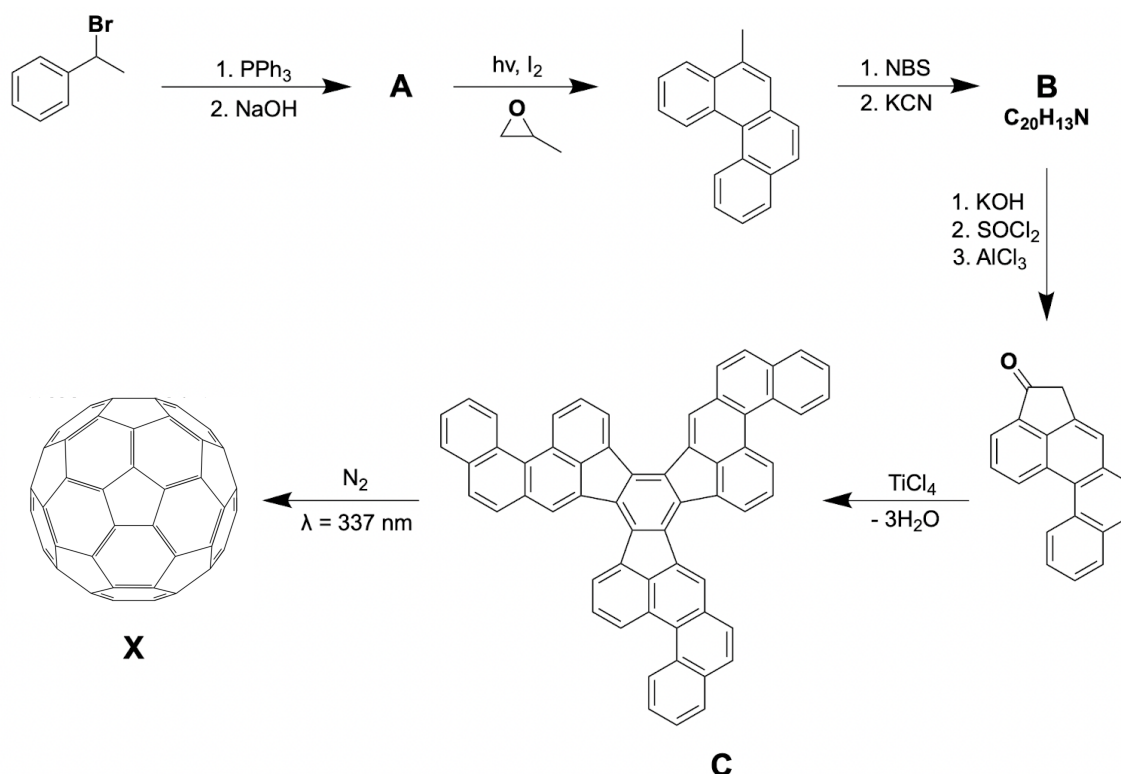
Buckminsterfullereen (20 p)

1998. aastal tekitati fullereeni saamiseks heeliumi atmosfääris grafiitelektroodide vahel kaarlahendus voolutugevusega 100 A. 10 minuti vältel sadenes paigutatud inertsele metallplaadile ainekiht, mis sisaldas fullereene massidega 720 amü (aine **X**) ja 432 amü (aine **Y**).

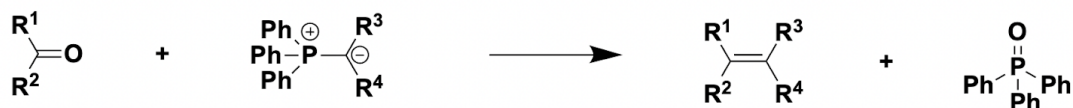
a) Kirjuta ainete **X** ja **Y** molekulvalemid. (1)

X	Y
----------	----------

Ülalkirjeldatud meetod pole selektiivne. Seetõttu pakkusid Margaret M. Boorum ja teised 2001. aastal fullereeni **X** sünteesiks välja järgmise skeemi:



Ühend **A** saadakse Wittig Reaktsiooni kaudu:



kus $\text{PPh}_3\text{R}^3\text{R}^4$ on: PPh_3 nukleofiilse rünnaku produkt.

Esimeses etapis **B** saamiseks kasutatakse Br_2 allikana NBS-i (N-bromosutsinimiid).

--	--	--	--	--	--	--	--

b) Joonista ühendite **A** ja **B** struktuurivalemid.

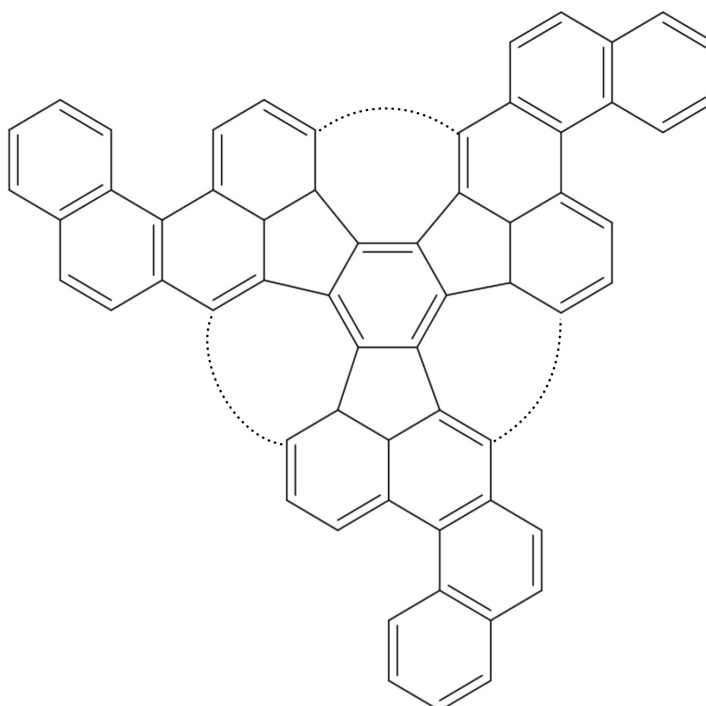
(4)

A	B
-----------------	-----------------

Fullereeni **X** sünteesi viimane samm on polüareeni **C** kokkurullimine sfääriks.

c) Näita kaheteistkümne joonega milliste süsinikuaatomite vahel tekivad C–C sidemed ühendi **C** kokkurullimises. All on näidatud kolm ühendusjoont.

(4)



--	--	--	--	--	--	--	--

Fullereen **X** on aromaadne molekul. Selle π -elektrooniliste olekute kirjeldamiseks saab kasutada vabade elektronide mudelit, milles elektronid liiguvad mööda sfääri raadiusega r ning energiatasemete energia on

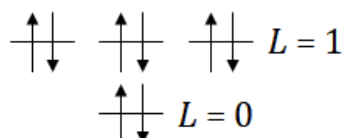
$$E_L = \frac{h^2}{8\pi^2 r^2 m} L(L + 1)$$

kus m on elektroni mass ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), h on Planki konstant ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s) ja L on orbitaalkvantarv ($L = 0, 1, 2, \dots$). Iga orbitaalkvantarvu L korral on $2L + 1$ kõdunud (sama energiaga) energiatasemed.

- d) Kirjuta mitu π elektroni on fullereenis **X**. (1)

$N(\pi) = \dots\dots\dots$

- e) Joonista fullereeni **X** energiatasemete diagramm kuni $L = 6$ ning täida see elektronidega. All on näidatud esimesed energiatasemed. (2)



On teada, et kahe kõrgeima täidetud tasemete energia erinevus on 296 kJ mol^{-1} .

- f) Hinda fullereeni **X** raadius (nm). (2)

$r(\mathbf{X}) = \dots\dots\dots \text{ nm}$

--	--	--	--	--	--	--	--

Fullereen moodustab tihedalt pakitud struktuuri, kus iga molekuli ümbritsevad 12 naabrit. Sellist struktuuri võib kirjeldada kui kuubikut (ühikrakku), mille nurkades ja tahkudes paiknevad molekulid. Iga nurgas asuv fullereen jaguneb 8 ühikurakuga, samas kui iga tahkudel asuv fullereen jaguneb 2 ühikurakuga.



g) Hinda fullereeni **X** tihedus (g cm^{-3}). (2)

$\rho(\mathbf{X}) = \dots\dots\dots \text{g cm}^{-3}$

Fullereeni põhiolekus puuduvad paaritud elektronid. Et seda fakti ära seletada, on vaja võtta arvesse, et fullereeni molekul ei ole sfäär vaid ikosaeeder (kakskümmendtahukas). Ikosaeedris jagunevad energiatasemed kvantarvuga $L > 2$ rühmadesse. Iga selline rühm võiks sisaldada 3, 4 või 5 kõdunud (sama energiaga) energiataset.

h) Joonista viimase täidetud energiataseme lõhustumise diagramm. (2)

--

i) Mitu paaritud elektroni on anioonis $\mathbf{X}^{n-}$ soolades $\mathbf{K}_3\mathbf{X}$ ja $\mathbf{K}_6\mathbf{X}$ põhiolekus? (1)

$\mathbf{K}_3\mathbf{X}$	$\mathbf{K}_6\mathbf{X}$
--------------------------	--------------------------

Soola $\mathbf{K}_3\mathbf{X}$ struktuuris anioonid $\mathbf{X}^{3-}$ paigutuvad samamoodi nagu fullereenis **X** ning katioonid $\mathbf{K}^+$ täidavad $\mathbf{X}^{3-}$ anioonide vahelised augud.

j) Mitu $\mathbf{K}^+$ katiooni ümbritseb iga $\mathbf{X}^{3-}$ aniooni soolas $\mathbf{K}_3\mathbf{X}$? (1)

$N(\mathbf{K}^+) = \dots\dots\dots$