



Yleiset ohjeet



Kirjoita vain kuulakärkikynällä. Laskimesi tulee olla ei-ohjelmoitava.

Teoriakoevihko sisältää **64 sivua**. Yleisiä ohjeita ei lasketa tähän sivumäärään.

Kokeessa on **9 tehtävää**.

Sinulla on **5 tuntia** aikaa ratkaista koe.

Aloita vasta, kun **START**-komento annetaan.

Vastaukset tulee kirjoittaa kuulakärkikynällä niille varattuihin laatikoihin **vastauskaavakkeissa**. Käytä koepapereiden kääntöpuolia, jos tarvitset suttupaperia. Vastauslaatikoiden ulkopuolisia vastauksia ei arvioida.

Kirjoita asiaankuuluvat laskut niille varattuihin laatikoihin tarpeen mukaan. Oikeista vastauksista annetaan täydet pisteet vain, kun laskut ovat nähtävillä.

Valvoja antaa varoituksen **30 minuuttia** ennen Stop-komentoa.

Lopeta työskentely heti, kun **STOP**-komento annetaan. Jos jatkat kirjoittamista, kokeesi hylätään.

Kokeen virallinen englanninkielinen versio on saatavilla pyydettyäessä ja käytettävissä ainoastaan selvennykseksi.

Et saa poistua työpisteeltäsi ilman lupaa. Jos tarvitset apua (rikkinäinen laskin, vessatauko jne.), nosta kätesi ja odota, kunnes valvoja saapuu paikalle.

ONNEA MATKAAN!



Tehtävät & arvosteluinformaatio

Tehtävän numero	Otsikko	Raaka-pisteet	% lopullisista pisteistä
1	Kaksi turkkilaista kissakaunotarta: turkkilainen van ja turkkilainen angora	24	8
2	Tarina reaktiivisesta intermediaatista	77	10
3	(±)-Koeruleskiini	51	8
4	Symmetrialla on väliä!	66	10
5	Konya, porkkana, beetakaroteeni, A-vitamiini, immuunijärjestelmä, näkökyky	100	14
6	Tähtienvälisen matkan termodynamiikkaa	80	12
7	Ftalosyaniinit	85	12
8	Boorin yhdisteet ja vedyn varastointi	58	14
9	Raskasmetallien määrittäminen	100	12
	YHTEENSÄ	641	100



Tekijät

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Päätoimittaja

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Vakioita ja kaavoja

Avogadron vakio	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$
Boltzmannin vakio	$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Kaasuvakio	$R = 8,3145 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} = 0,08205 \text{ atm} \cdot \text{l/(mol} \cdot \text{K)}$
Valonnopeus	$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Planckin vakio	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Faradayn vakio	$F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$
Elektronin massa	$m_e = 9,1093 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Standardipaine	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ilmakehän paine	$p_{atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Celsius-asteikon nollakohta	$273,15 \text{ K}$
1 pikometri (pm)	$10^{-12} \text{ m} ; \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometri (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Elektronin varaus	$1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Ideaalikaasun tilanyhtälö	$pV = nRT$



Fysikaaliset vakiot ja kaavat

Entalpia	$H = U + pV$
Gibbsin energia	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -zF E_{cell}^0$
Entropian muutos	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, missä q_{rev} on reversiibelin reaktion lämpöenergia
Entropian muutos	$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ (ideaalikaasun isotermiselle laajenemiselle)
Nernstin yhtälö	$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{hapettunut}}{C_{pelkistynyt}}$
Fotonin energia	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integroidut nopeuslait	
Nollas aste	$[A] = [A]_0 - kt$
Ensimmäinen aste	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Toinen aste	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrheniuksen yhtälö	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Suoran yhtälö	$y = mx + n$
Lambert-Beerin laki	$A = \varepsilon lc$

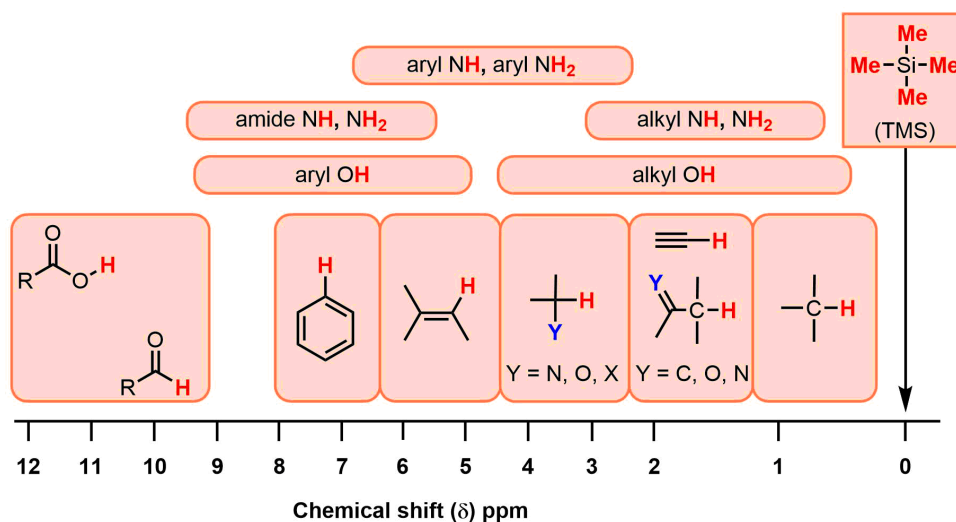


Jaksollinen järjestelmä

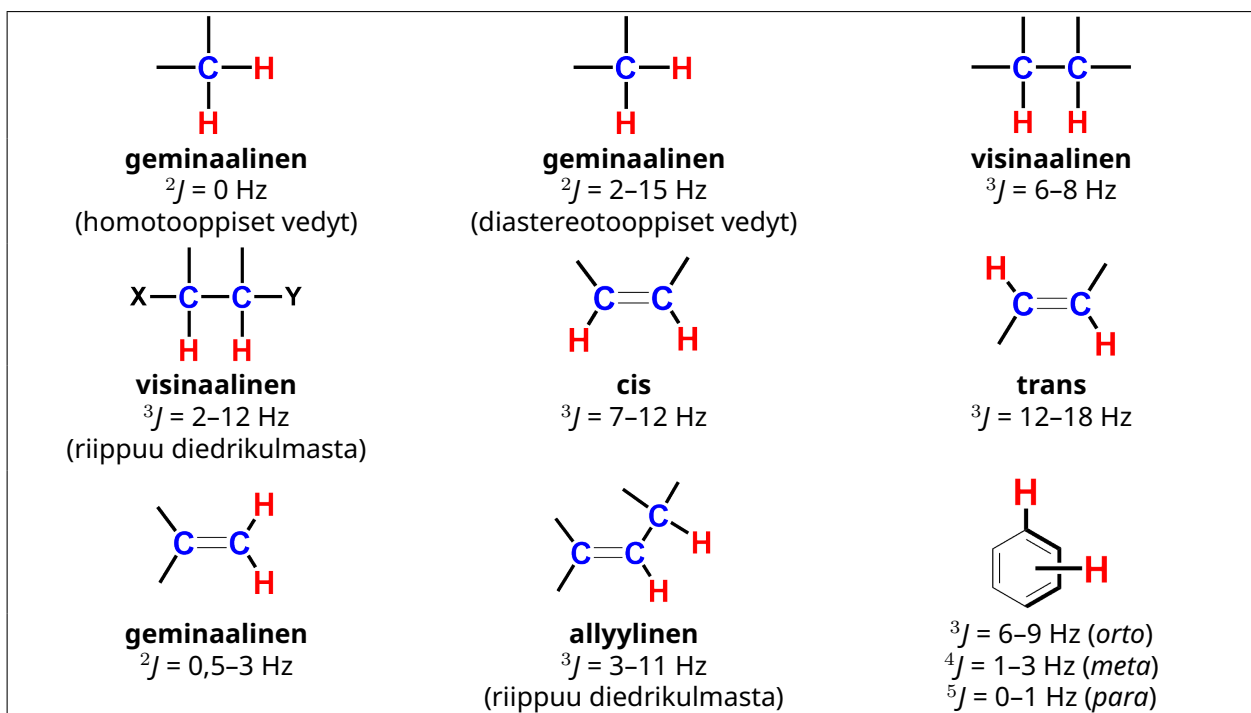
1																	18																		
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight												13		14		15		16		17		2 He 4.003									
3 Li 6.94		4 Be 9.01														5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18									
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

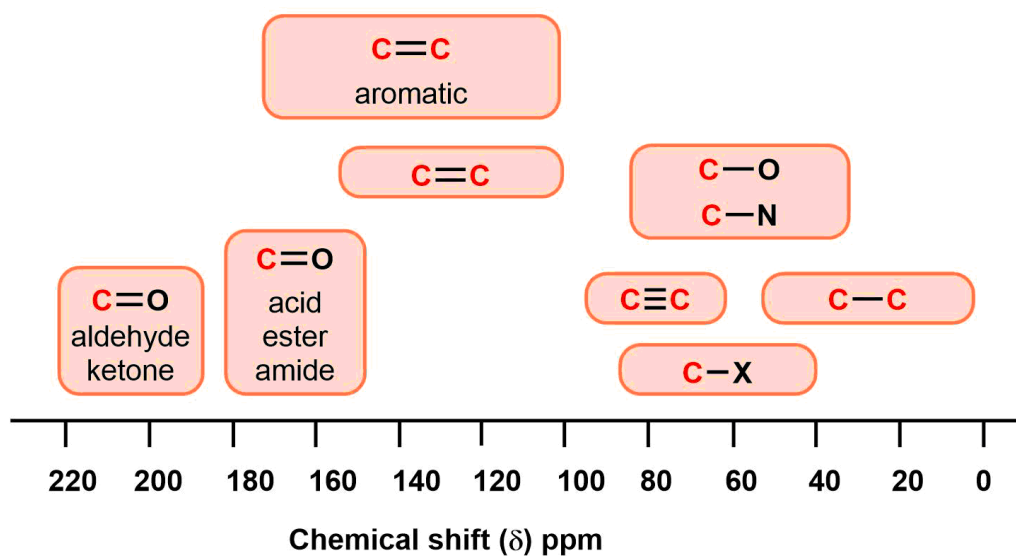
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -





Tyypilliset kytkeytymisvakiot







IR-absorptiotaulukko

Funktionaalinen ryhmä	Värahdyksen tyyppi	Absorption (cm^{-1})	aaltoluku	Intensiteetti
Alkoholi				
O-H	(venytys, sitoutunut) H-	3600–3200		vahva, leveä
	(venytys, vapaa)	3700–3500		vahva, terävä
C-O	(venytys)	1150–1050		vahva
Alkaani				
C-H	venytys	3000–2850		vahva
	taivutus	1480–1350		vaihteleva
Alkeeni				
=C-H	venytys	3100–3010		medium
	taivutus	1000–675		vahva
C=C	venytys	1680–1620		vaihteleva
Alkyylihalidi				
C-F	venytys	1400–1000		vahva
C-Cl	venytys	800–600		vahva
C-Br	venytys	600–500		vahva
C-I	venytys	500		vahva
Alkyyni				
C-H	venytys	3300		vahva, terävä
$\text{C}\equiv\text{C}$	venytys	2260–2100		vaihteleva, ei näy symmetrisissä alkyyneissä



IR-absorptiotaulukko

Amiini			
N-H	venytys	3500-3300	medium (primaarisillä amiineilla kaksi vyötä; sekundäärisillä amiineilla yksi vyö, usein hyvin heikko)
C-N	venytys	1360-1080	medium-heikko
N-H	taivutus	1600	medium
Aromaattinen			
C-H	venytys	3100-3000	medium
C=C	venytys	1600-1400	medium-heikko, useita vöitä
Karbonyyli			
C=O	venytys	1820-1670	vahva
Happo			
C=O	venytys	1725-1700	vahva
O-H	venytys	3300-2500	vahva, hyvin leveä
C-O	venytys	1320-1210	vahva
Aldehydi			
C=O	venytys	1740-1720	vahva
C-H	venytys	2850-2820 & 2750-2720	medium, kaksi vyötä
Amidi			
C=O	venytys	1690-1640	vahva
N-H	venytys	3500-3100	ei-substituoiduilla on kaksi vyötä
	taivutus	1640-1550	

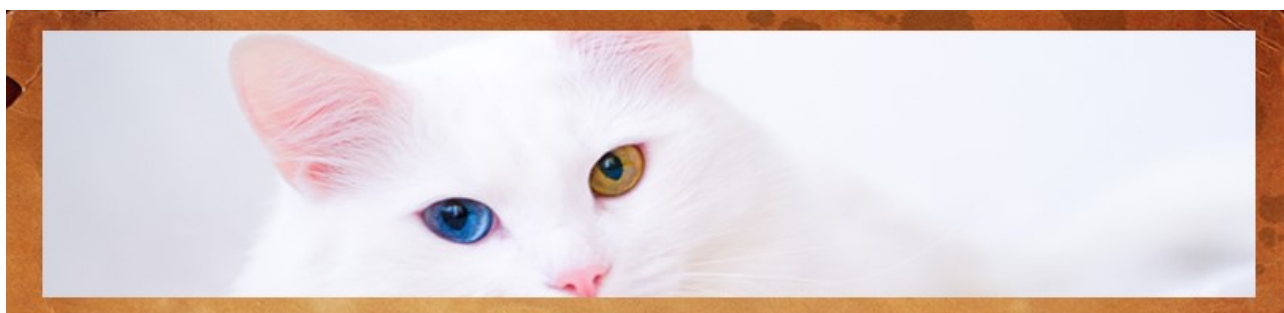


IR-absorptiotaulukko

Anhydridi			
C=O	venytys	1830-1800 & 1775-1740	kaksi vyötä
Esteri			
C=O	venytys	1750-1735	vahva
C-O	venytys	1300-1000	kaksi tai useampia vöitä
Ketoni			
suoraketjuinen	venytys	1725-1705	vahva
syklinen	venytys	3-rengas - 1850	vahva
	venytys	4-rengas - 1780	vahva
	venytys	5-rengas - 1745	vahva
	venytys	6-rengas - 1715	vahva
	venytys	7-rengas - 1705	vahva
α, β -tyydyttymätön	venytys	1685-1665	vahva
konjugaatio siirtää absorptiota pienemmille aaltoluville			
aryyliketoni	venytys	1700-1680	vahva
Eetteri			
C-O	venytys	1300-1000 (1150-1070)	vahva
Nitriili			
$C \equiv N$	venytys	2260-2210	medium
Nitro			
N-O	venytys	1560-1515 & 1385-1345	vahva, kaksi vyötä



Kaksi turkkilaista kissakaunotarta: turkkilainen van ja turkkilainen angora



Kissoista kaikkein kaunein, turkkilainen van, on puhtasrotuinen kissa, jota asuu ainoastaan Van-järven alueella. Toinen Turkin kotoperäinen kissarotu on turkkilainen angora. Niiden tärkein piirre on niiden kaksi eriväristä silmää.

Van cat

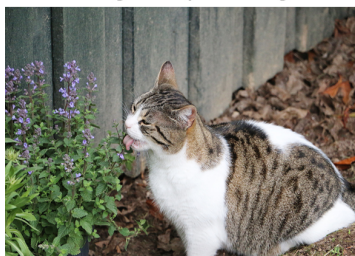


Ankara cat

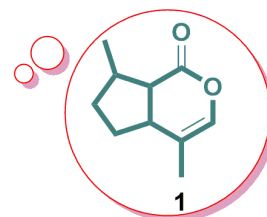
*Nepeta cataria* (catnip)

Kissat voivat ihmisten tavoin olla joskus stressaantuneita ja vihaisia. Melatoniini tekee ihmisistä iloisia, ja samaan tapaan kissoista saadaan vähemmän stressaantuneita ja iloisempia erään luonnonaineen avulla. Nepetalaktoni on kissanmintusta (*Nepeta cataria*) eristetty orgaaninen yhdiste, joka toimii kissojen houkuttimena. Nepetalaktoni on kymmenen hiiliatomia sisältävä bisyklinen monoterpenoidi. Se on johdettu isopreenistä, jossa on kaksi toisiinsa sulautunutta rengasta: syklopentaani ja laktoni.

Cat eating catnip in the garden



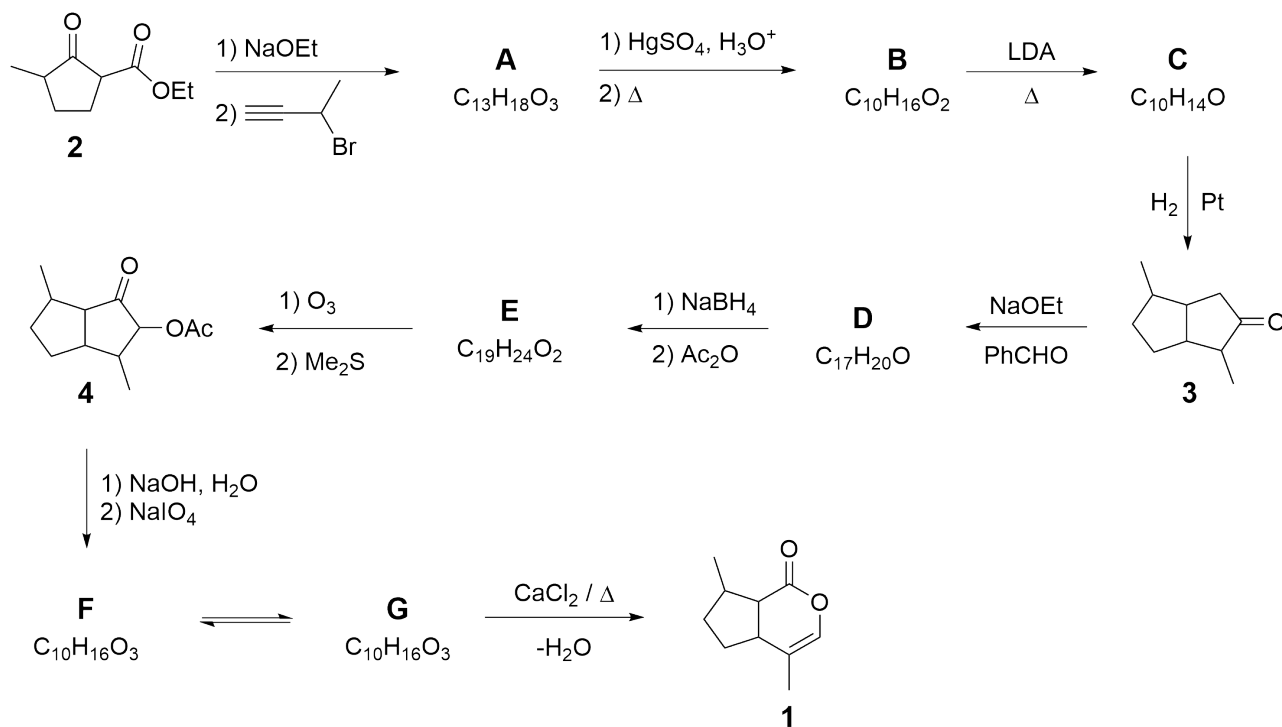
Cat's dream



Nepetalactone



Nepetalaktonin totaalisynteesi:



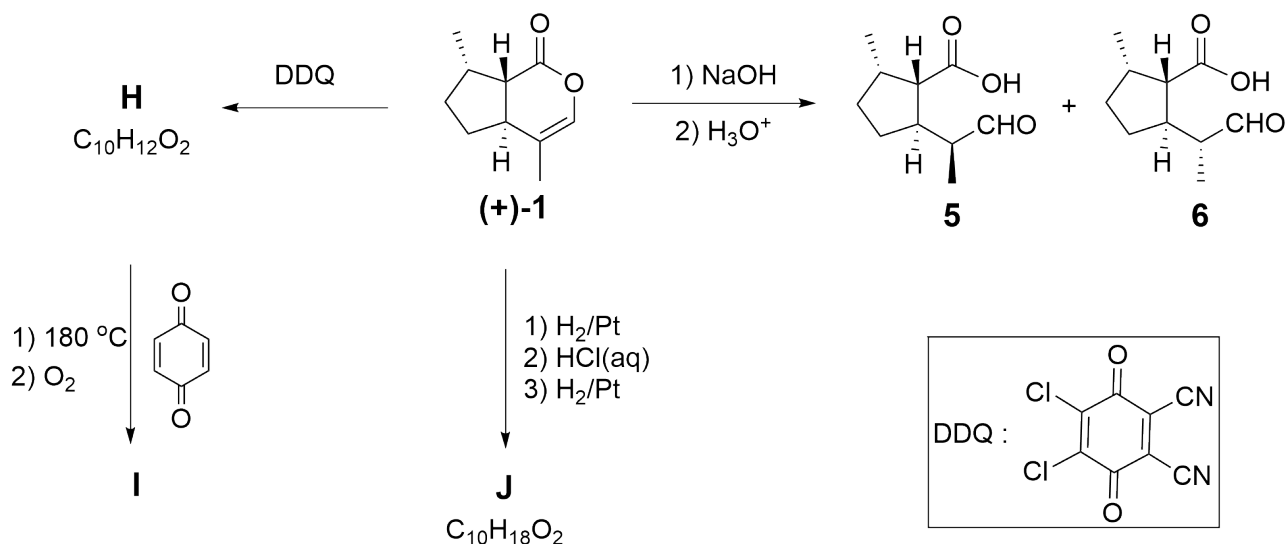
1.1 Yllä olevassa kaaviossa on kuvattu nepetalaktonin totaalisynteesi. Piirrä rakenteet **A–G** ilman stereokemiallisia yksityiskohtia. 14.0pt

Vihjeet:

- Yhdisteellä **A** on vahva ja terävä signaali IR-spektrissä aaltoluvulla 3300 cm^{-1} .
- **A**, **B** ja **F** ovat monosyklisiä, kun taas **C**, **D**, **E** ja **G** ovat bisyklisiä yhdisteitä.
- Yhdisteellä **F** on 1H -NMR-spektrissä yksi dupletti, jonka siirtymä on noin 9,8 ppm.



Nepetalaktonin reaktiot:



Yllä olevassa kaaviossa on esitetty muutamia reaktioita, joissa enantiomeerisesti puhdas nepetalaktonin isomeeri **1** voi toimia lähtöaineena. Kolmea näistä reaktiotuotteista (**5**, **6** ja **J**) käytetään teollisuudessa hyönteiskarkottimina.

- 1.2** Mikä/mitkä seuraavista väittämistä kuvaa/kuvaavat yhdisteiden **5** ja **6** välistä suhdetta? Rastita yksi tai useampi oikean vastauksen viereinen laatikko. 4.0pt

Yhdisteen **1** reagoidessa DDQ:n kanssa muodostuu korkeasti konjugoitunut yhdiste **H**. Yhdisteen **H** terminen reaktio *p*-kinonin kanssa antaa tuotteen **I**, jonka moolimassa on 226,28 g/mol.

- 1.3** Piirrä yhdisteiden **H**, **I** ja **J** rakenteet, joissa stereokemia on huomioitu. 6.0pt

Vihjeet:

- Yhdisteen **I** muodostuessa tapahtuu sarja perisyklisiä reaktioita ja hapetusreaktio (läsnäolevan hapen vaikutuksesta). Reaktiossa muodostuu myös tunnettua kaasua.
- Yhdisteellä **J** on vahva ja hyvin leveä signaali IR-spektrissä välillä 3300 ja 2500 cm^{-1} .



Kaksi turkkilaista kissakaunotarta: turkkilainen van ja turkkilainen angora

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



1.2 (4.0 pt)

- ☐ Ovat enantiomeerit
- ☐ Ovat diastereomeerit
- ☐ Ovat identtiset
- ☐ Ovat stereoisomeerit

1.3 (6.0 pt)

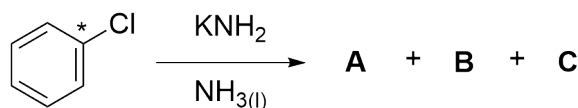
H	I
J	



Tarina reaktiivisesta intermediaatista

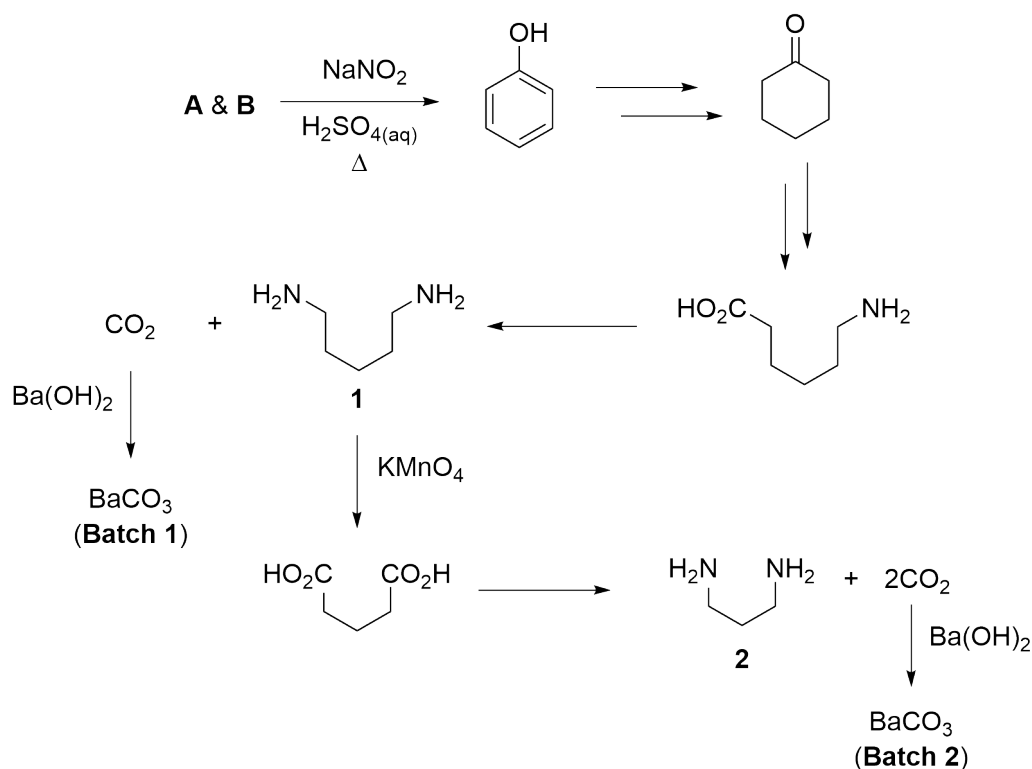
Aryynit ovat erityinen luokka reaktiivisia intermediaatteja. Ensimmäiset kokeelliset todisteet aryyinirakenteesta (bentsyyini) saatiin eleganteilla leimauskokeilla, jotka John D. Roberts teki työtovereineen vuonna 1953.

Eräässä kokeessa klooribentseenin, jonka 1. aseman hiili oli leimattu radioaktiivisella ^{14}C :llä, annettiin reagoida KNH_2 :n kanssa nestemäisessä NH_3 :ssa. Tällöin saatiin kutakuinkin samat ainemäärät isotooppi-isomeerejä **A** ja **B** sekä epäorgaanista suolaa **C**. Reaktion ensimmäisessä vaiheessa muodostuu aryyini-intermediaatti **D**.



2.1 Piirrä rakenteet **A**, **B** ja **D**, sekä anna C:n kaava. Merkitse ^{14}C -leimat(tu)je)n hiil(i)en sijainti/sijainnit tähdellä (*), kun niitä on rakenteissa. 7.0pt

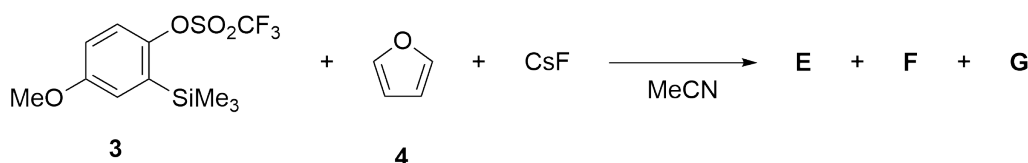
^{14}C -leimattujen tuotte(id)en analysointi tehtiin hajotuskokeilla (^{14}C -leimattuja hiiliä ei ole merkitty näkyviin kuvassa). Väli- ja lopputuotteiden radioaktiivisuudet tutkittiin.





- 2.2** Rastita oikeat laatikot vastauslomakkeelta sen mukaan, mitkä väli- ja loppu- tuotteista ovat mielestäsi radioaktiivisia. 9.0pt

Aryyininmuodostuksen helpottamiseksi Kobayashi ja hänen kollegansa kehittivät fluoridin indusoiman ariyininmuodostusreaktion. Kyseisessä metodissa bentseenijohdannainen **3** reagoi furaanin (**4**) kanssa CsF:n läsnäollessa, jolloin muodostuu **E**, **F** ja **G**.



- **E**:n alkuaineanalyysi paljasti seuraavanlaiset atomipitoisuudet: 75,8% hiiltä, 5,8% vetyä ja 18,4% happea.
- **E**:llä ei ole vaihtuvaa vetyä, joka voisi vaihtua D₂O:n kanssa ¹H-NMR-spektroskopiassa.
- **F** on ioniyhdiste.

- 2.3** Päättele **E**:n, **F**:n ja **G**:n rakenteet (stereokemiaa ei tarvitse huomioida). 8.0pt

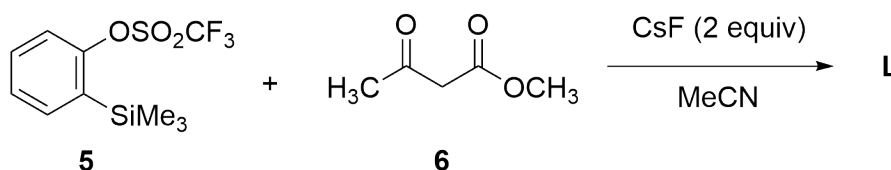
Jos reaktiossa ei ole läsnä nukleofiilia tai sieppausreagenssia, ariyinit voivat käydä läpi [2+2]-tyyppisen syklotramerisaation tai [2+2+2]-tyyppisen syklotrimerisaation, kun olosuhteet ovat sopivat. Ariyini johdannainen, joka saadaan, kun yhdistettä **3** käsitellään MeCN:ssä yhdellä ekvivalentilla CsF:a, voi teoriassa muodostaa neljä erilaista di- ja trimerisaatiotuotetta (**H-K**).

- **H**:ssa on kaksi symmetriatasoa.
- **I**:n ¹³C-NMR-spektrissä on 21 signaalia.
- Sekä **I**:n että **J**:n massaspektrissä on *m/z* -arvo 318,1.

- 2.4** Päättele yhdisteiden **H-K** rakenteet. 16pt

Kun **5** reagoi β-ketoesterin **6** kanssa, ja läsnä on 2 ekvivalenttia CsF:a lämpötilan ollessa 80 °C, saadaan päätuotteena **L**. Yhdisteen **L** ¹H-NMR- ja ¹³C-NMR-data CDCl₃:ssa mitattuna on seuraava:

- ¹H-NMR: δ 7,79 (dd; *J* = 7,6; 1,5 Hz; 1H); 7,47–7,33 (m, 2H); 7,25–7,20 (m, 1H); 3,91 (s, 2H); 3,66 (s, 3H); 2,56 (s, 3H) ppm.
- ¹³C-NMR: δ 201,3; 172,0; 137,1; 134,4; 132,8; 132,1; 130,1; 127,5; 51,9; 40,2; 28,8 ppm.





2.5 **Päättele** yhdisteen **L** rakenne.

5.0pt

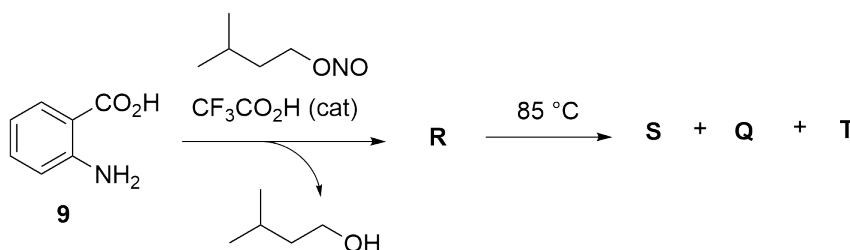
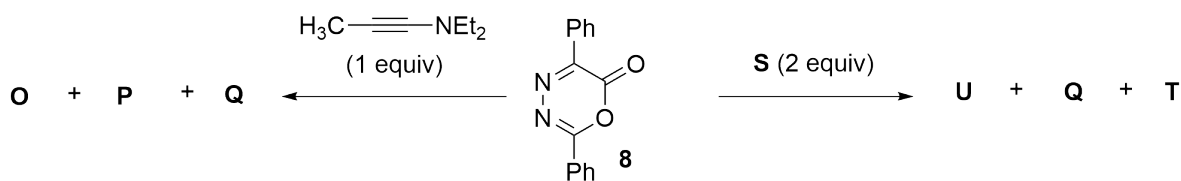
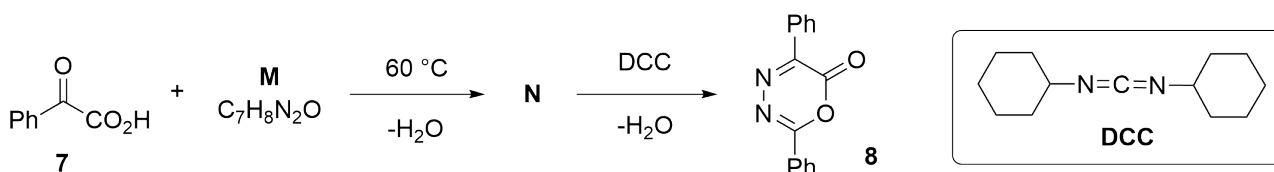
2.6 Mi(t)kä vastauslomakkeen väittämistä kuvaa(vat) CsF:n toimintaa tehtävässä **2.5** esitettyssä reaktiossa?

4.0pt

- pK_a -arvot HF:lle ja β -ketoesterille **6** dimetyylisulfoksidissa (DMSO) ovat noin 15 ja 14.

Diatsapyronijohdannaisen **8** on osoitettu olevan hyödyllinen reagenssi erilaisten syklisten rakenteiden valmistuksessa. Sen valmistus fenyyli glyoksyylihaposta (**7**) sekä käyttö kahdessa eri reaktiossa on kuvattu alla.

- **Q** ja **T** ovat kaasuja NTP-olosuhteissa.
- **O** ja **P** ovat rakenneisomeereja.
- **Q**:n IR-spektrissä ei ole yhtään signaalia.
- Lämmittämällä 1 mol yhdistettä **R** lämpötilassa 85 °C saadaan 1 mol reaktiivista intermediaattia **S**.
- Kun yhdiste **8** reagoi kahden **S** ekvivalentin kanssa, muodostuvat yhdisteet **U**, **Q** ja **T**.



Huomaa:

equiv= ekvivalentti

cat= katalyytti

2.7 **Päättele** yhdisteiden **M–U** rakenteet.

28.0pt

**Tarina reaktiivisesta intermediaatista****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Kun vain yhdiste **A** huomioidaan:

- ☐ Yhdiste **1**
- ☐ BaCO₃ (Batch **1**)
- ☐ Yhdiste **2**
- ☐ BaCO₃ (Batch **2**)

Kun vain yhdiste **B** huomioidaan:

- ☐ Yhdiste **1**
- ☐ BaCO₃ (Batch **1**)
- ☐ Yhdiste **2**
- ☐ BaCO₃ (Batch **2**)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- hydrolysoi trifluorimetaanisulfonaattiryhmän (O_3SCF_3) yhdisteestä **5**.
- ☐ F^- hyökkää yhdisteen **5** $-\text{SiMe}_3$ -ryhmään.
- ☐ F^- toimii emäksenä ja deprotonoi yhdisteen **6**.
- ☐ F^- toimii nukleofiilinä ja hyökkää yhdisteen **6** esteriryhmään.



2.7 (28.0 pt)

M	N
O ja P	Q
R	S
T	U

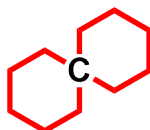


Q3-1

Finnish (Finland)

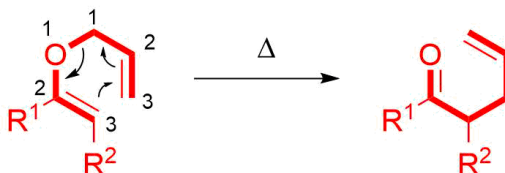
(±)-Koeruleskiini

Spiroyhdiste on tyypillisesti yhdestä yhteisestä atomista (spiroatomi) toisiinsa liittyneitä renkaita sisältävä orgaaninen yhdiste. Esimerkki spiroatomista on esitetty lihavoituna hiiliatomina alla olevassa kuvassa. Spiro[pyrrolidin-3,3'-oksindoli]-rengassysteemi on rakenteellinen runko, joka esiintyy useissa sytostaattisissa alkaloidissa ja luonnosta löytymättömissä yhdisteissä. Koeruleskiini (**1**) ja horsfiliini ovat tämän alaheimon yksinkertaisimmat prototyyppijäsenet. Niillä on laajaa biologista aktiivisuutta, ja ne voidaan syntetisoida alla olevaa reaktioreittiä käyttäen.



Claisen-toisiintuminen, joka on [3,3]-sigmatrooppinen toisiintumisreaktio, on tehokas hiili-hiilidoksia muodostava reaktio. Siinä allyylivinyylieetteri muuntuu termisesti tyydyttymättömäksi karbonyyliyhdisteeksi, kuten alla olevassa kaaviossa on esitetty. Kun yhdistettä **A** lämmitetään, se Claisen-toisiintuu karbonyyliyhdisteeksi **B**.

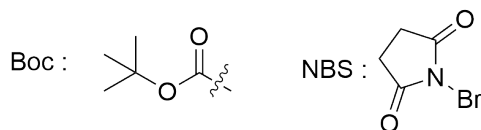
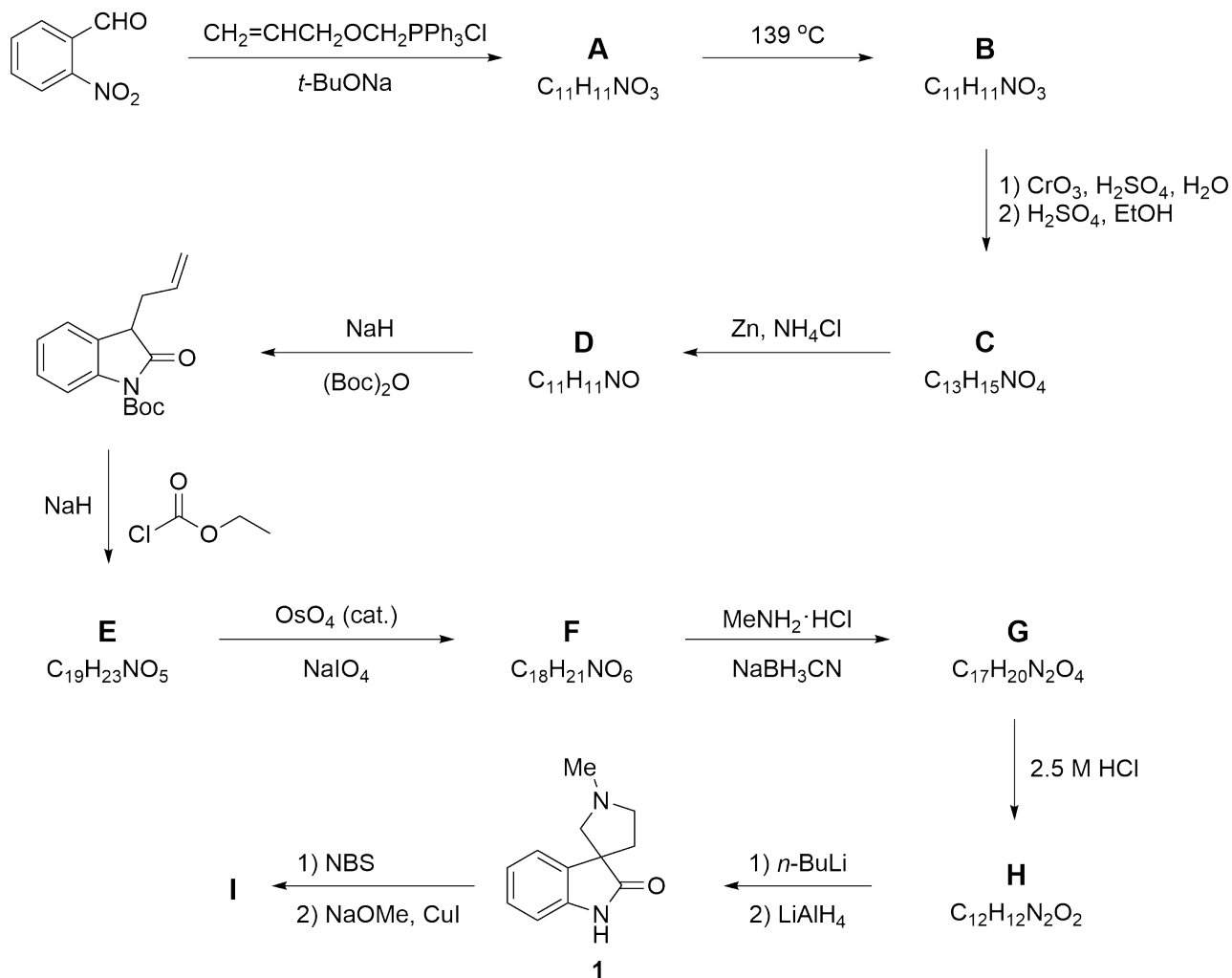
Tässä tehtävässä kaikki vastaukset voidaan antaa ilman stereokemiallisia yksityiskohtia.





Q3-2

Finnish (Finland)





3.1 **Piirrä** yhdisteiden **A** ja **B** rakenteet. 8.0pt

- **A** on *cis/trans*-isomeerien seos, josta isomeerejä ei voi erottaa.
- Yhdisteellä **B** on IR-absorptio aaltoluvulla 1726 cm^{-1} .

3.2 **Piirrä** rakenteet yhdisteille **C**, **D**, **E** ja **F**. 16.0pt

- Yhdisteillä **D–F** on bisyklinen rakenne.

3.3 **Valitse** reaktioaskeleiden oikea järjestys, kun **F** muuntuu yhdisteeksi **G**. 4.0pt

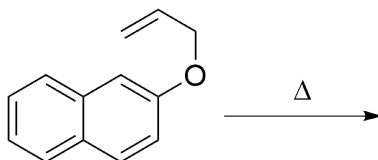
3.4 **Piirrä** rakenteet yhdisteille **G** ja **H** (molemmat ovat spiroyhdisteitä). 8.0pt

3.5 **Piirrä** rakenne välituotteelle, joka muodostuu *n*-BuLi-käsittelyssä reaktioaskeleessa **H** → **koeruleskiini** (**1**). 5.0pt

Kun **koeruleskiiniä** (**1**) käsitellään *N*-bromisukkimidillä (NBS), saadaan bromijohdannainen, joka lämmitettäessä natriummetoksidin kanssa kupari(I)jodidin läsnäollessa tuottaa **horsfiliiniä** (**I**) 60%:n saannolla.

3.6 **Valitse** yhdisteelle **I** oikea rakenne, joka on yhtenevä seuraavan valikoidun ^1H -NMR-datan kanssa: δ 7,05 (d; $J = 1,4\text{ Hz}$; 1H); 6,78 (d; $J = 8,0\text{ Hz}$; 1H); 6,72 (dd; $J = 8,0$; 1,4 Hz; 1H) ppm. 5.0pt

3.7 Kun 2-naftolin allyylieetteriä lämmitetään, tapahtuu sigmatrooppinen toisiintumisreaktio. **Kirjoita** reaktiosta eristetyyn päätuotteen rakenne. 5.0pt





(±)-Koeruleskiini

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Imiinin muodostus, sitten pelkistys, sitten amidaatio
- ☐ Amidaatio, sitten imiinin muodostus, sitten pelkistys
- ☐ Pelkistys, sitten amidaatio, sitten imiinin muodostus

3.4 (8.0 pt)

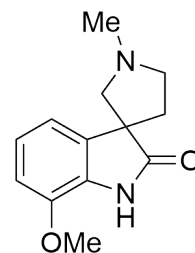
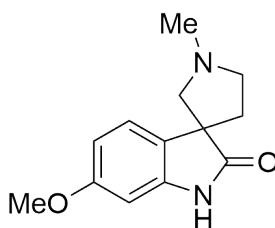
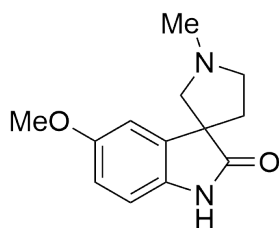
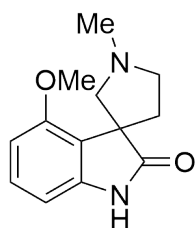
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

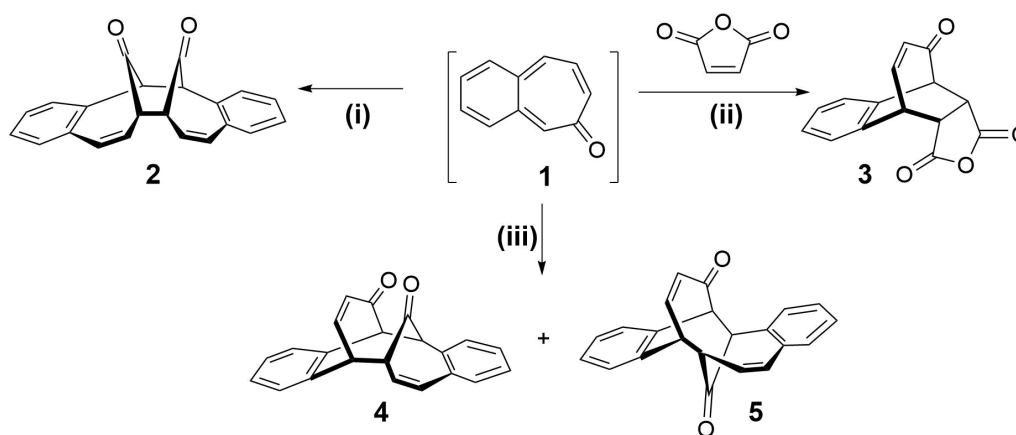


3.7 (5.0 pt)



Symmetrialla on väliä!

Orgaanisessa kemiassa on lukuisia syklisten transititilojen kautta kulkevia reaktioita. Nämä luokitellaan perisyklisiksi reaktioiksi. Robert B. Woodwardin ja Roald Hoffmannin kehittämää Woodward–Hoffmann-sääntöjä käytetään perisyklisten reaktioiden stereokemiallisten aspektien ja aktivaatioenergioiden perustelemiseen.



Woodward–Hoffmann-säännöt				
	Elektrosykliset reaktiot		Sykloadditiot	
Elektronien lukumäärä	Terminen (Δ)	Valokemiallinen ($h\nu$)	Terminen (Δ)	Valokemiallinen ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Myötäkiertoinen (con)	Vastakiertoinen	Epäsuotuisa	Suotuisa
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Vastakiertoinen (dis)	Myötäkiertoinen	Suotuisa	Epäsuotuisa

4.1 Täytä taulukko reaktioille (i)–(iii) tai tuotteille 2–5:

12.0pt

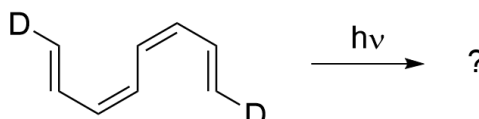
Bentsotroponilla on kolme mahdollista isomeeriä. Vaikka kaksi bentsotroponin isomeeriä on eristetty, 3,4-bentsotroponia (**1**) ei ole voitu eristää. Isomeerin **1** epästabiilius on yhdistetty sen o-kinoidiseen rakenteeseen, sillä sen bentseenirenkaalla ei ole sekstettielektronisysteemiä.

4.2 Piirrä rakenteet bentsotroponin stabiileille isomeereille **A** (6 signaalia ^{13}C -NMR-spektrissä) ja **B** (11 signaalia ^{13}C -NMR-spektrissä).

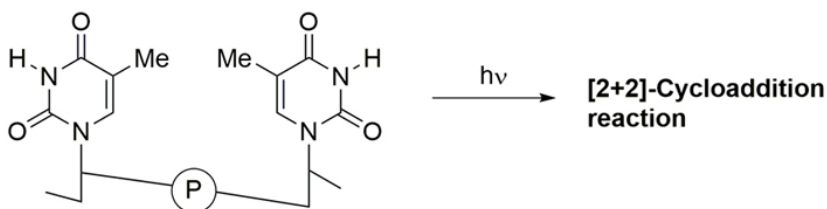
6.0pt



- 4.3** Kun seuraava tetraeeni reagoi valokemiallisissa olosuhteissa, voi Woodward-Hoffmann-sääntöjen mukaisesti muodostua symmetriasallitut tuotteet, joilla on kolme eri rengaskokoa. **Rastita** jokaiselta riviltä yksi oikea rakenne. 6.0pt

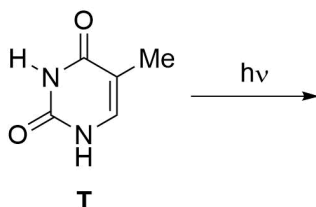


Prof. Dr. Aziz Sancar



Kemian Nobel-palkinto annettiin vuonna 2015 yhdistetysti turkkilaiselle luonnontieteilijä Aziz Sancarille, ruotsalaiselle luonnontieteilijä Tomas Lindahlille ja amerikkalaiselle luonnontieteilijä Paul Modrichille heidän "DNA:n korjaantumisen mekanistisista tutkimuksistaan". DNA:ssa olevat pyrimidiinimäiset voivat käydä läpi valokemiallisen **[2+2]-sykloadditioreaktion** (katso yllä oleva kuva) iholle pääsevän UV-valon vaikutuksesta. Tämä vaurioittaa DNA:ta, mikä voi viime kädessä johtaa ihosyöpään. Professori Aziz Sancarin tutkimus keskittyi DNA:n korjaantumismekanismiin tämäntyyppisissä vaurioissa.

Tymiini on yksi niistä DNA:n emäksistä, jotka voivat käydä läpi kyseisen valokemiallisen reaktion UV-valon vaikutuksesta. Oletetaan, että meillä on liuoksena vapaata tymiiniä. Liuosta käsitellään UV-säteilyllä.

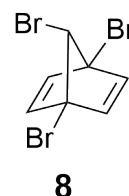
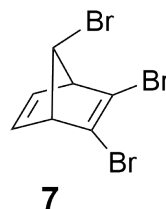
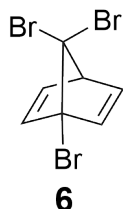
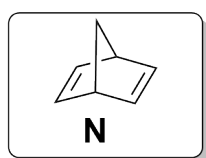


- 4.4** **Piirrä** kahden vapaan tymiinimolekyylin (**T**) keskinäisessä reaktiossa muodostuvien **kaikkien mahdollisten tuotteiden** rakenteet stereokemia huomioiden. **Ympyröi** yksi tai useampi kiraalinen tuote. Yhden enantiomeerin piirtäminen enantiomeerisistä parista riittää. Huomaathan, että vain C=C-sidokset osallistuvat tässä reaktiossa. 16.0pt

Kirjallisuudessa tunnetaan laaja joukko norbornadieenin (**N**) halogenoituja johdannaisia. Tribrominorbornadieenillä ($C_7H_5Br_3$) on kuusi akiraalista (meso-) isomeeriä. Kolme näistä isomeereistä (**6**, **7** ja **8**) on



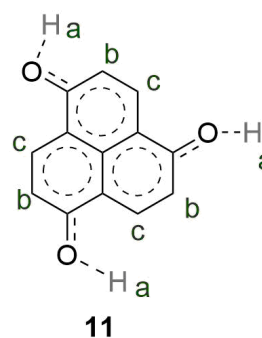
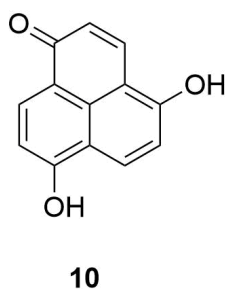
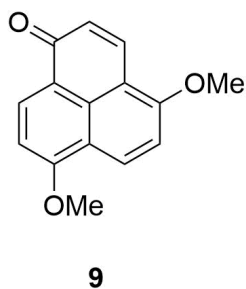
annettu alla.



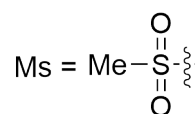
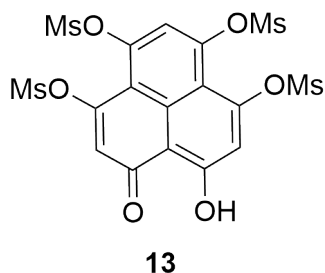
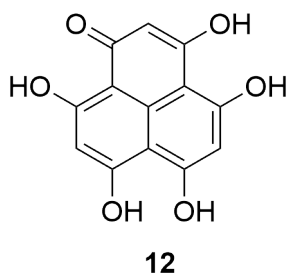
- 4.5** Kuinka monta signaalia odotat näkyvän isomeerien **6**, **7** ja **8** ^{13}C -NMR-spektreissä? Täytä tiedot laatikoihin. 9.0pt

- 4.6** Piirrä yhdisteiden **6–8** lisäksi jäljelle jäävien tribrominorbornadienin ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) akiraalisten (meso-) isomeerien (**C**, **D** ja **E**) rakenteet laatikoihin annettujen kirjaimien yläpuolelle. 9.0pt

Eetterin **9** NMR-spektri on vaikeaselkoinen. Kaksi MeO-ryhmää ovat keskenään erilaiset, kuten myös kaikki renkaissa olevat vetyatomit. Difenolilla **10** on kuitenkin erittäin yksinkertainen NMR-spektri, jossa on vain kolmentyyppisiä protoneja (merkitty kirjaimilla a, b ja c). Kaikkien resonanssirakenteiden keskiarvoistettu rakenne ja sen symmetria on näytetty rakenteena **11**.



- 4.7** Kuinka monta signaalia odotat näkyvän yhdisteiden **12** ja **13** ^{13}C - ja ^1H -NMR-spektreissä? 8.0pt



**A4-1**

Finnish (Finland)

Symmetrialla on väliä!**4.1** (12.0 pt)

Reaktio	Tuote	[? + ?]-sykloadditio	Δ vai $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)**A****B**

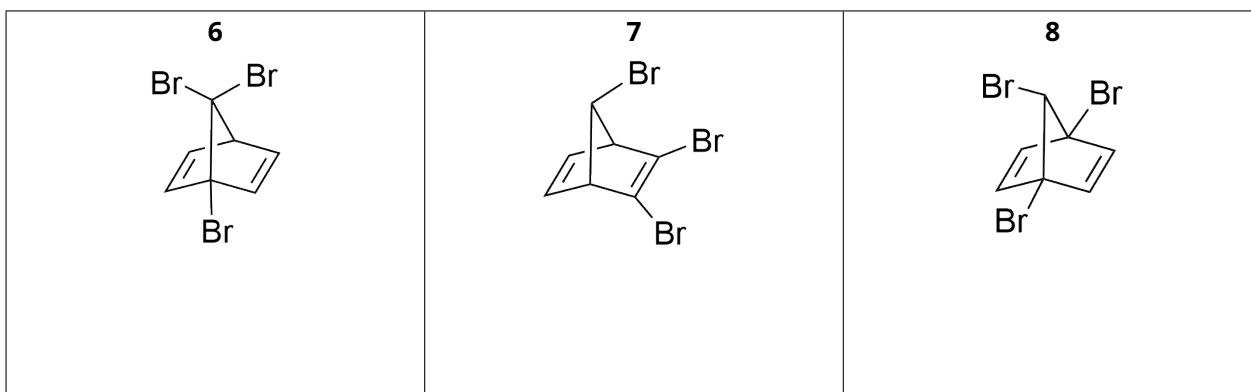
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

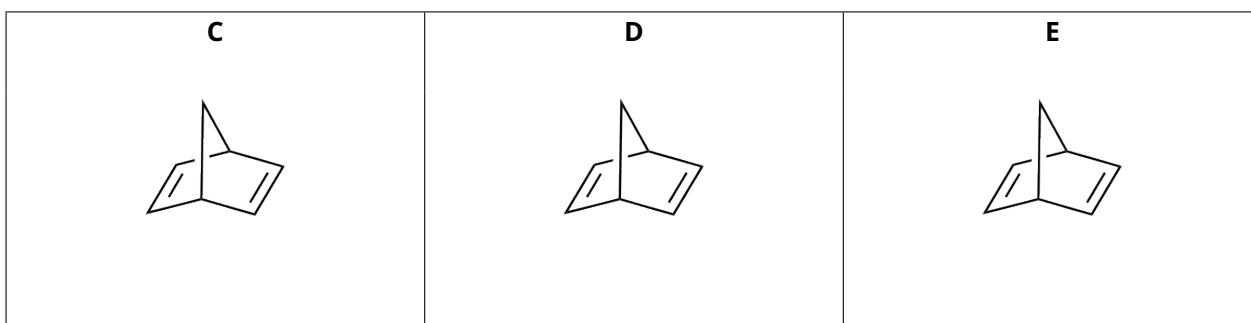
4.4 (16.0 pt)



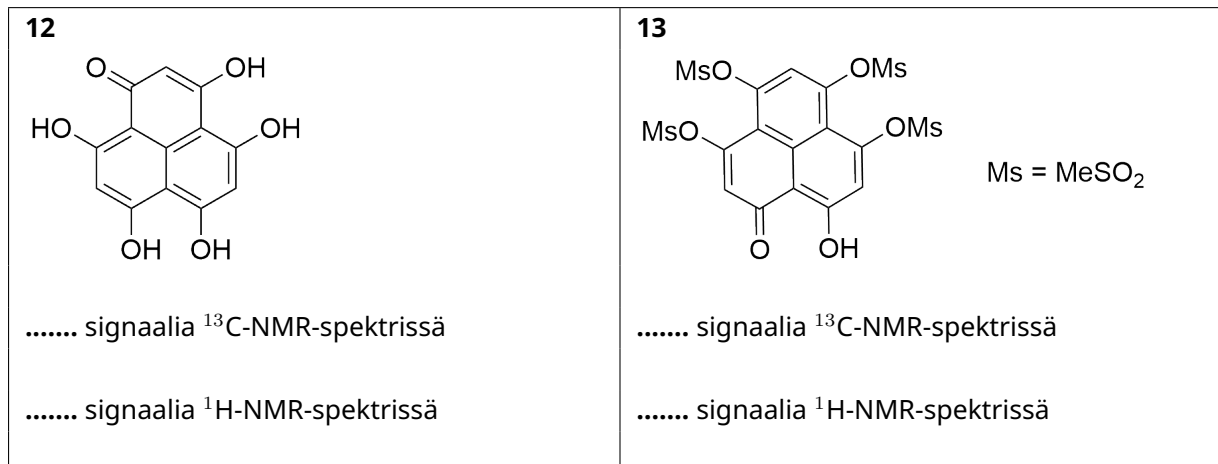
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)



4.7 (8.0 pt)

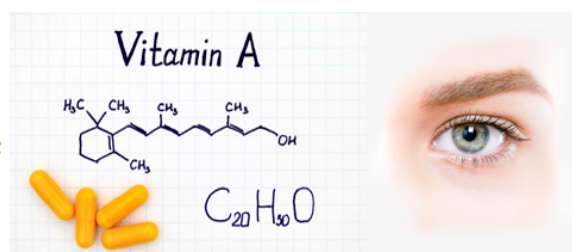




Q5-1

Finnish (Finland)

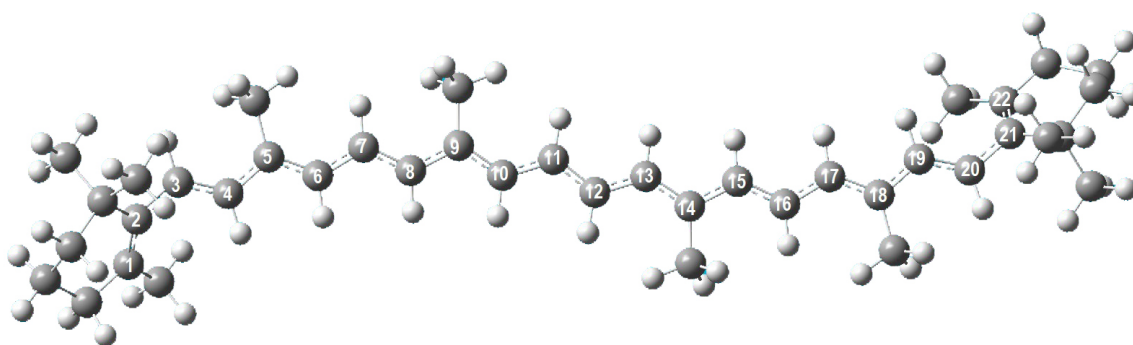
Konya, porkkana, beetakaroteeni, A-vitamiini, immuunijärjestelmä, näkökyky



Mevlana (Rumi) oli suuri mystikko ja suufilainen runoilija, joka eli Konyan kaupungissa 1200-luvulla. Konyan kaupunki tuottaa 65% Turkin porkkanoista, jotka ovat ihmiselle välttämättömän A-vitamiinin lähde.

Porkkanat ovat tärkeä β -karoteenin lähde. β -karoteeni antaa porkkanalle sen oranssin värin. Kyseinen molekyyli on punaoranssi pigmentti, jota esiintyy myös muissa kasveissa ja hedelmissä. Se on karotenoidi ja A-vitamiinin esiaste. Se muuntuu A-vitamiiniksi, joka on ehdottoman tärkeä ihmisen kasvuun ja kehitykselle, immuunijärjestelmälle ja näön toiminnalle.

β -karoteenilla on pitkä, 22 hiiliatomin muodostama polyeenirunko. Se on konjugoitunut π -systeemi, jossa yksinkertaiset sidokset ja kaksoissidokset vuorottelevat. Sen kokeellinen maksimiabsorption aallonpituus on (λ_{max}) = 455 nm. Oletetaan, että kaikki sidokset hiiltien C_1 ja C_{22} välillä ovat konjugoituneet. Molekyylissä on 22 π -elektronia (Kuva 1).



Kuva 1. Tikku-pallomalli β -karoteenin rakenteesta. Harmaat pallot ovat hiiliatomeja ja valkoiset vetyatomeja. Numeroidut hiiliatomit kuuluvat molekyylin lineaariseen, konjugoituneeseen π -osuuteen.

Karkean approksimaation mukaan hiilien $2p_z$ -orbitaalien elektronit, jotka siis sijaitsevat kohtisuorassa molekyylin tasoon nähden, liikkuvat vapaasti pitkin koko molekyyliä vuorovaikuttamatta toistensa kanssa. Ne käyttäytyvät kuin itsenäiset partikkelit, jotka sijaitsevat molekyylissä liikkuen yksiuotteisesti x-akselin suunnassa. Tämän vuoksi näitä π -elektroneja voidaan käsitellä yksinkertaisen ”**hiukkanen yksiuotteisessa laatikossa**”-mallin mukaan.



Q5-2

Finnish (Finland)

Elektroneille, jotka liikkuvat äärettömän potentiaalivallin rajaamassa yksiulotteisessa laatikossa, voidaan ilmaista aaltofunktio ja kvantittuneet energiatasot seuraavien kaavojen avulla:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (1)$$

missä kvanttiluku $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$, ja L on laatikon pituus.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (2)$$

Kaksiulotteisessa laatikossa hiukkasten aaltofunktio ilmaistaan yksiulotteisten aaltofunktioiden tulona. Niiden energia taas on yksiulotteisten energioiden summa. Kaksiulotteisen säännöllisen laatikon energiatasot voidaan ilmaista:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (3)$$

missä kvanttiluvut n_x ja n_y ovat positiivisia kokonaislukuja. L_x , L_y ovat laatikon dimensiot tässä 2D-mallissa. Nekin ovat positiivisia lukuja.

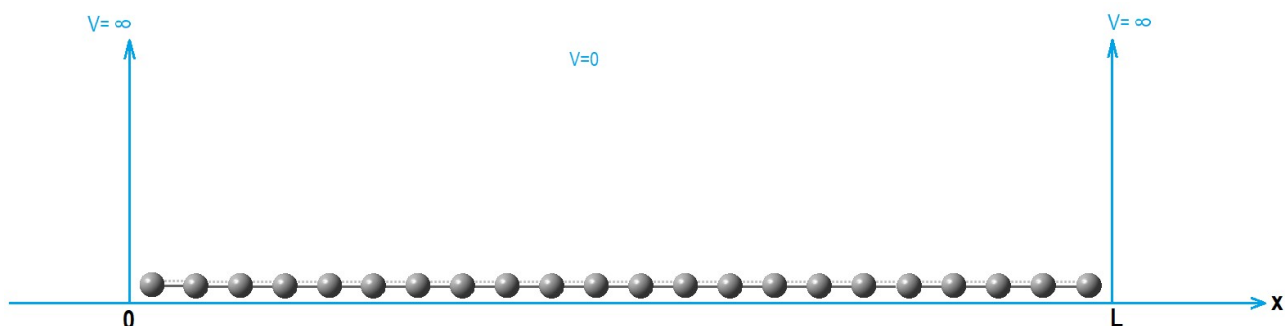
5.1 Mitkä kaksi annetuista lauseista ovat oikein? **Valitse** vastauslomakkeestasi vain 13.0pt se laatikko, joka sisältää oikeat lauseet.

β -karoteenimolekyyli on oranssi, koska:

- i) se absorboi valoa sähkömagneettisen spektrin näkyvällä alueella.
- ii) HOMO $\rightarrow$ LUMO siirtymä tapahtuu, kun IR-fotoni absorboituu.
- iii) 22. ja 23. energiatason välinen ero vastaa oranssin aallonpituuden IR-fotonia.
- iv) se absorboi vihreää/sinistä valoa ja näyttää punaista/keltaista valoa.
- v) se absorboi UV-Vis alueella, koska sillä ei ole nettodipolimomenttia.

Vaikka kyseessä on hyvin epärealistinen ajatusleikki, oletetaan, että molekyylin konjugoitunut osa on lineaarinen, ja käsitellään sitä Kuvan 2 osoittamalla tavalla yksiulotteisen laatikon tavoin. Tässä tapauksessa laatikon pituutta voidaan approksimoida $L = 1,40 \cdot n_C$ (yksikössä Å), missä n_C on konjugoituneen osan hiiliatomien lukumäärä.

Käytä tätä informaatiota kysymysten 5.2–5.6 ratkaisemiseksi.

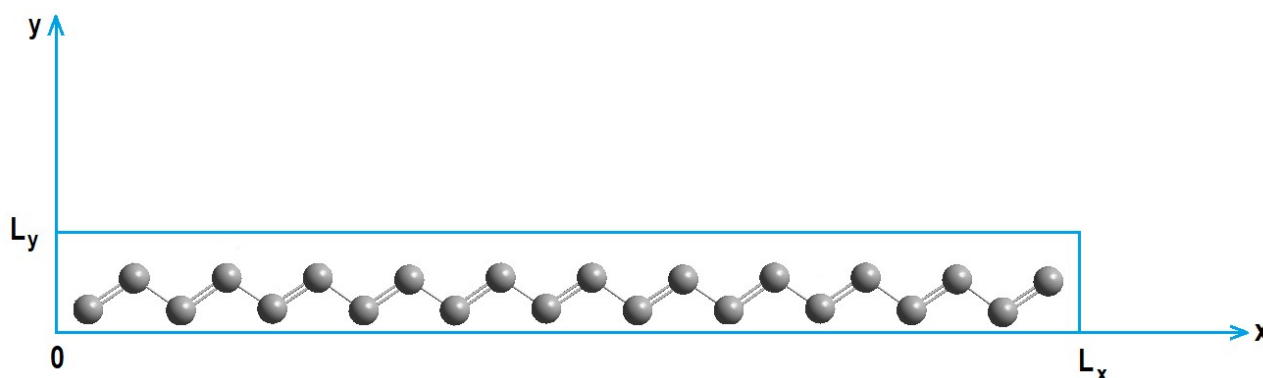


Kuva 2. Skemaattinen kuva β -karoteenin konjugoituneesta hiiliketjusta yksiulotteisessa laatikossa, jonka pituus on L .



5.2	Laske kahden matalimman energiatason energiat yksikössä J.	13.0pt
5.3	Piirrä kahta matalinta energiatasoa kuvaavat aaltofunktiot. Käytä sopivaa merkintää x-akselilla.	15.0pt
5.4	Hahmottele energiatasokaavio kvanttilukuun $n = 4$ asti. Kuvasta tulee käydä ilmi tasojen suhteelliset etäisyydet.	8.0pt
5.5	Mikä on molekyylin kokonais- π -energia jouleissa?	12.0pt
5.6	Laske sen aallonpituuden arvo (yksikössä nm), jolla siirtymä korkeimmalta miehitetyltä energiatasolta matalimmalle miehittämättömälle energiatasolle tapahtuu.	10.0pt

Käytä "hiukkanen kaksikulotteisessa laatikossa"-mallia kysymysten 5.7–5.8 ratkaisemiseksi.



Kuva 3. Skemaattinen kuva β -karoteenin konjugoituneista hiiliatomeista kaksikulotteisessa laatikossa.

Oleta, että molekyylin konjugoitunut osa koostuu hiiliatomeista, jotka ovat kaikki *trans* toistensa suhteen. π -elektronien liikettä tutkitaan kaksikulotteisessa suorakulmaisessa laatikossa, jonka dimensiot ovat $L_x = 26,0 \text{ \AA}$, $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (Kuva 3).

5.7	Laske korkeimman miehitetyn ja matalimman miehittämättömän energiatason energiat jouleina. Laske myös se aallonpituus (nm), jolla siirtymä näiden energiatilojen välillä tapahtuu.	17.0pt
5.8	Jos L_y pysyy vakiona arvossa $3,0 \text{ \AA}$, mikä tulee arvon L_x olla (yksikössä $\text{\AA}$), jotta molekyyli absorboisi valoa kokeellisella aallonpituudella $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$? (Oleta, että kvanttiluvut HOMO- ja LUMO-tasolle ovat samat kuin tehtävässä 5.7.)	12.0pt



A5-1

Finnish (Finland)

Konya, porkkana, beetakaroteeni, A-vitamiini, immuunijärjestelmä, näkökyky

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--|---|--|--|
| ☐ a) i ja ii | ☐ b) i ja iii | ☐ c) i ja iv | ☐ d) i ja v |
| ☐ e) ii ja iii | ☐ f) ii ja iv | ☐ g) ii ja v | ☐ h) iii ja iv |
| ☐ j) iii ja v | ☐ k) iv ja v | | |

5.2 (13.0 pt)

Näytä laskut:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Näytä laskut:

5.7 (17.0 pt)

Näytä laskut:



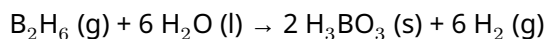
5.8 (12.0 pt)



Tähtienvälisen matkan termodynamiikkaa

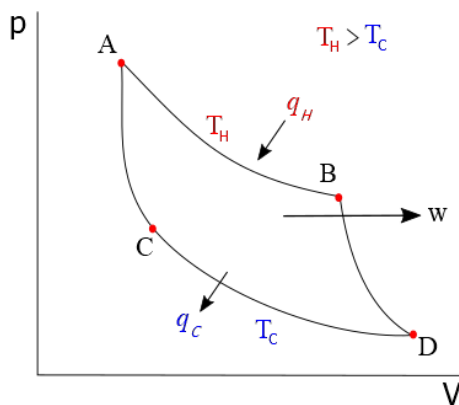
Osa 1

Hypoteettisessa universumissa tuntematon määrä diboraania osallistuu seuraavaan reaktioon:



Oleta, että tässä hypoteettisessa universumissa reaktiosta saatu $\text{H}_3\text{BO}_3 (\text{s})$ sublimoitiin täysin lämpötilassa 300 K. Sublimoinnin vaatima energia saatiin tekemällä työtä **yhden syklin** verran ideaalisella lämpövoimakoneella, jossa yksi mooli yksiatomista ideaalikaasua virtaa paine (p)-tilavuus (V)-diagrammissa seuraavan syklin läpi:

- A → B; isoterminen reversiibeli laajeneminen, joka vastaanottaa lämmönlähteestä 250 J siirtyneenä lämpönä (q_H) lämpötilassa 1000 K (T_H).
- B → D; reversiibeli adiabaattinen laajeneminen.
- D → C; isoterminen reversiibeli puristuminen lämpötilassa 300 K (T_C), joka vapauttaa jonkin lämpömäärän (q_C) jäähdytyselmentille.
- C → A; reversiibeli adiabaattinen puristuminen.



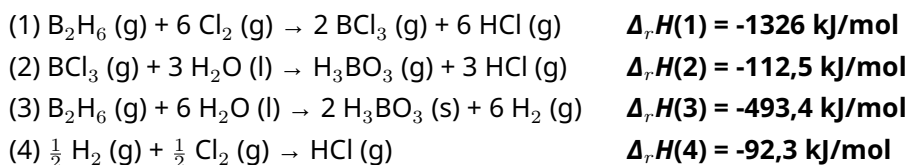
Lämmönsiirtojen jälkeen jäljelle jäänyt energia vapautuu työnä (w). q_H ja q_C ovat yhteydessä lämpötiloihin T_C ja T_H seuraavasti:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Syklin hyötysuhde saadaan jakamalla syklin vapauttama työ (w) syklin sitomalla lämpömäärällä (q_H).



Sinulle on annettu seuraavien reaktioiden reaktioentalpiat lämpötilassa 300 K.

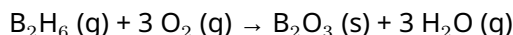


6.1	Laske H_3BO_3 :n molaarinen sublimoitumisentalpia (yksikössä kJ/mol) lämpötilassa 300 K.	5.0pt
6.2	Laske $\Delta_r U$ (sisäenergia) yksikössä kJ/mol lämpötilassa 300 K yllä annetuille reaktioille (2) ja (4). (Oleta kunkin kaasun käyttäytyvän ideaalisesti kussakin reaktiossa.)	12.0pt
6.3	Laske lämpövoimakoneen tuottama kokonaistyö ($ w $) yksikössä J ja jäähdytyselmenttiin vapautunut kokonaislämpömäärä ($ q_c $) yksikössä J.	6.0pt
6.4	Laske yllä kuvatun lämpövoimakoneen hyötysuhde.	3.0pt
6.5	Laske entropian muutos (ΔS) lämpövoimakoneen prosesseille $A \rightarrow B$ ja $D \rightarrow C$ yksikössä J/K.	6.0pt
6.6	Laske Gibbsin energian muutos (ΔG) yksikössä J lämpövoimakoneen prosesseille $A \rightarrow B$ ja $D \rightarrow C$.	6.0pt
6.7	Laske syklin paineiden välinen suhde pisteen A ja pisteen B välillä (standardipaine: 1 bar).	5.0pt
6.8	Laske lämpövoimakoneen yhden syklin aikana tuotetun $\text{H}_2 (\text{g})$ ainemäärä (mooleissa) tehtävän alussa annetun reaktion mukaan.	3.0pt



Osa 2

Tähtienvälisiä matkoja voidaan tehdä käyttäen rakettipolttoaineena diboraania. Diboraanin palamisreaktio on:



Diboraanin palamista kokeiltiin 100 l:n suljetussa astiassa eri lämpötiloissa, ja tasapaino-olosuhteet otettiin ylös.

	8930 K	9005 K
B₂H₆ (g)	0,38 mol	0,49 mol
H₂O (g)	0,20 mol	0,20 mol

Hapen osapaine O₂ (g) stabiloitiin arvoon 1 bar ja se pidettiin vakiona kaikissa koeolosuhteissa. Oleta, että tässä hypoteettisessa universumissa; Δ_rS° ja Δ_rH° ovat lämpötilasta riippumattomia, B₂O₃(s) standardi moolinen entropia (S°) ei muutu paineen muuttuessa, kaikki kaasut käyttäytyvät ideaalisesti, ja kaikki spesiekit pysyvät samassa olomuodossa hajoamatta edelleen ennen tai jälkeen reaktion kaikissa lämpötiloissa.

6.9	Laske K _p (paineisiin perustuva tasapainovakio) lämpötiloissa 8930 K ja 9005 K.	8.0pt
6.10	Laske reaktion Δ _r G° yksikössä kJ/mol lämpötiloissa 8930 K ja 9005 K. (Jos et saanut arvoja K _p :lle, käytä K _p (8930 K) = 2, K _p (9005 K) = 0,5.)	6.0pt
6.11	Laske palamisreaktiolle Δ _r G° (yksikössä kJ/mol), Δ _r H° (yksikössä kJ/mol) ja Δ _r S° (yksikössä J/(mol·K)) lämpötilassa 298 K. (Jos et saanut arvoja K _p :lle, käytä K _p (8930 K) = 2, K _p (9005 K) = 0,5.)	6.0pt
6.12	Valitse oikea vastaus taulukosta päättelämällä, ovatko palamisreaktiot suotuisia vai eivät annetuilla T:n arvoilla normaalipaineessa (1 bar) .	8.0pt
6.13	Laske H ₂ O (g):lle Δ _f H (kJ/mol) ja S°(kJ/(mol·K)) käyttäen alla olevan taulukon arvoja. (Δ _f H = muodostumisentalpia, S° = standardientropia) (Jos et saanut arvoja palamisen Δ _r H°:lle ja Δ _r S°:lle, käytä ΔH° = 1000 kJ/mol, ΔS° = 150 J/(mol·K))	6.0pt

	Δ _f H (298 K)	S° (298 K)
B₂H₆ (g)	36,40 kJ/mol	0,23 kJ/(mol·K)
O₂ (g)	0,00 kJ/mol	0,16 kJ/(mol·K)
B₂O₃ (s)	-1273 kJ/mol	0,05 kJ/(mol·K)



Tähtienvälisen matkan termodynamiikkaa

6.1 (5.0 pt)

Näytä laskut:

6.2 (12.0 pt)

Näytä laskut:

6.3 (6.0 pt)

Näytä laskut:



6.4 (3.0 pt)

Näytä laskut:

6.5 (6.0 pt)

Näytä laskut:

6.6 (6.0 pt)

Näytä laskut:



6.7 (5.0 pt)

Näytä laskut:

6.8 (3.0 pt)

Näytä laskut:



6.9 (8.0 pt)

Näytä laskut:



6.10 (6.0 pt)

Näytä laskut:

6.11 (6.0 pt)

Näytä laskut:

**6.12** (8.0 pt)

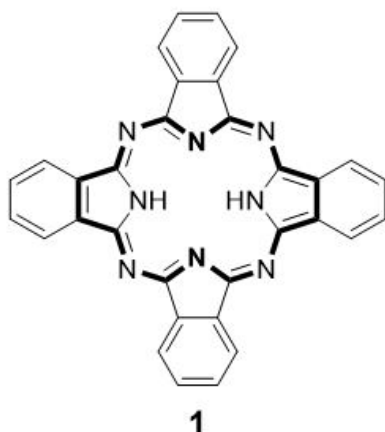
	suotuisa	epäsuotuisa
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Näytä laskut:



Ftalosyaniinit

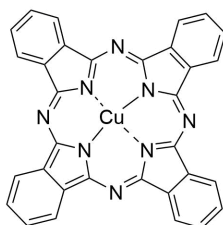


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

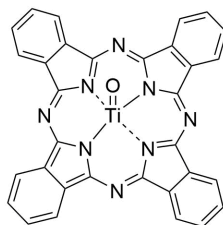
Ftalosyaniini (Pc) on terminä peräisin kreikan kielen sanoista "*naphta*" ja "*cyanine*", joista ensimmäinen kuvaa kiviöljyä ja jälkimmäinen tarkoittaa tummaa sinistä väriä. Turkkilainen tutkija Özer Bekaroğlu on Pc-kemian pioneeri Turkissa.

Metalliin sitoutumaton ftalosyaniini (**1**, H₂Pc) on suuri tasomainen makrosyklinen yhdiste, jonka kemiallinen kaava on (C₈H₄N₂)₄H₂.

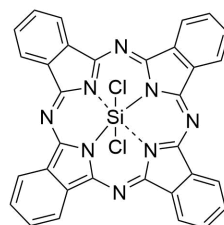
7.1 Kuinka monta π -elektronia on H₂Pc-molekyylin (yhdiste **1**) lihavoidussa osassa? 4.0pt



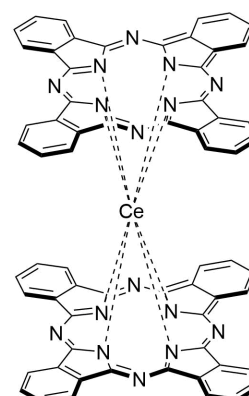
CuPc
2



TiOPc
3



SiCl₂Pc
4



Ce(Pc)₂
5



Pc-yhdisteitä, joissa on metalli-ioneja, kutsutaan metalloftalosyaniineiksi (MPc). Niillä esiintyy yllä esitetyjä geometrioita.

7.2 Kirjoita vastauslomakkeen taulukkoon kunkin kompleksin **2–5** keskusatomin koordinaatioluku. 8.0pt

7.3 Kirjoita vastauslomakkeen taulukkoon kunkin metallin (Cu, Ti, ja Ce) hapetusluku komplekseissa **2, 3** ja **5**. 6.0pt

7.4 Kirjoita vastauslomakkeen taulukkoon kunkin kompleksin **2–5** numero oikean geometrian kohdalle. 8.0pt

7.5 Kirjoita vastauslomakkeen taulukkoon kunkin kompleksin **2–5** magneettinen luonne. 8.0pt

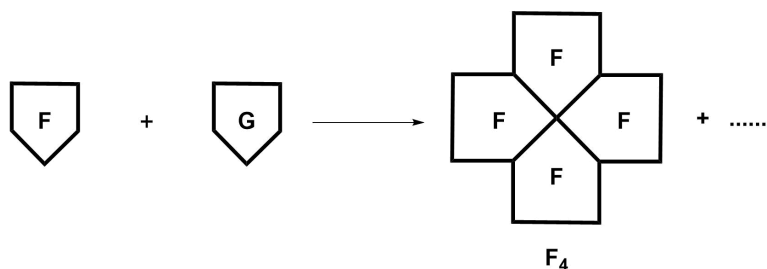
- Käytä kirjainta "**p**" paramagneettisille komplekseille ja kirjainta "**d**" diamagneettisille komplekseille.

7.6 Kirjoita pii-ionin (Si-ioni) elektronikonfiguraatio kompleksissa **4**. **Esitä** sen 2p-elektronien kaikki kvanttilukuyhdistelmät sen ollessa perustilassa. 14.0pt

Metalliin sitoutumaton ftalosyaniini (**1**, H₂Pc) muodostuu tavallisesti ftalonitriilien syklotetramerisaation kautta. Pc-yhdisteitä, joilla on eri substituentteja ja joita siksi kutsutaan asymmetrisiksi, voidaan valmistaa kahden erilaisen ftalonitriilin statistisella syklisaatiolla. Tämä menetelmä ei ole millään muotoa selektiivinen, vaan se tuottaa seoksen, jossa esiintyy kaikkia mahdollisia isomeerejä.

7.7 Piirrä kaikki mahdolliset rakenteet, joita voi muodostua ftalonitriilien **F** ja **G** statistisessa syklisaatiossa. Jos reaktiossa muodostuu *cis*- tai *trans*-isomeerejä, merkitse ne näillä termeillä vastaukseesi. 19.0pt

- F** ja **G** ovat kaksi erilaista symmetristä ftalonitriiliä.
- Yksi syntyvistä tuotteista, **F₄**, on annettu alla.
- Piirrä muut tuotteet samalla tyyliä kuin annettu **F₄**.



Pc-yhdisteitä käytetään syövän valoherkistiminä fotodynaamisessa terapiassa (*photodynamic therapy*, PDT). Tämä perustuu yhdisteiden suureen näkyvän valon absorptioon ja korkeisiin molaarisiin absorptio-



kertoimiin. PDT koostuu kolmesta komponentista: **valoherkistäjästä**, valosta ja hapestä. Mikään näistä ei ole yksinään myrkyllistä, mutta yhdessä ne saavat aikaan valokemiallisen reaktion, joka tuottaa sytotoksista eli soluille myrkyllistä singlettitilassa olevaa happea ($^1\text{O}_2$). Singlettihappi kykenee tuhoamaan syöpäsoluja.

(multiplisiteetti) $^1\text{O}_2$

- Energiatilan multiplisiteetti on määritetty kaavalla $2S+1$
- Jos kaksi spiniä ovat samansuuntaiset ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, ja jos ne ovat erisuuntaiset ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8	Piirrä singlettihappimolekyylin ($^1\text{O}_2$) alimman energiavälitilan molekyyliorbitaalidiagrammi (MO). Laske molekyylin sidoksentaluku. • Tässä tilassa ei ole yhtään paritonta elektronia!	12.0pt
------------	--	--------

7.9	Laske , kuinka paljon energiaa (yksikössä kJ/mol) tarvitaan virittämään triplettihappi singlettihapeksi, jos virittämiseen tarvitaan valoa, jonka aallonpituus on 1270 nm.	6.0pt
------------	---	-------



Ftalosyaniinit

7.1 (4.0 pt)

 π -elektronien määrä yhdisteessä H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Keskusatomi	Kupari-ioni	Titaani-ioni	Pii-ioni	Ceriumioni
Koordinaatioluku				

7.3 (6.0 pt)

Metalli kompleksissa	2	3	5
Hapetusluku			

7.4 (8.0 pt)

Geometria	Kompleksi
Oktaedrinen	
Neliöpohjainen prisma	
Neliöpohjainen pyramidi	
Tasoneliö	



7.5 (8.0 pt)

Kompleksi	Magneettisuus
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

Tuotteet:



7.8 (12.0 pt)

MO-diagrammi:

Sidoskertaluku:

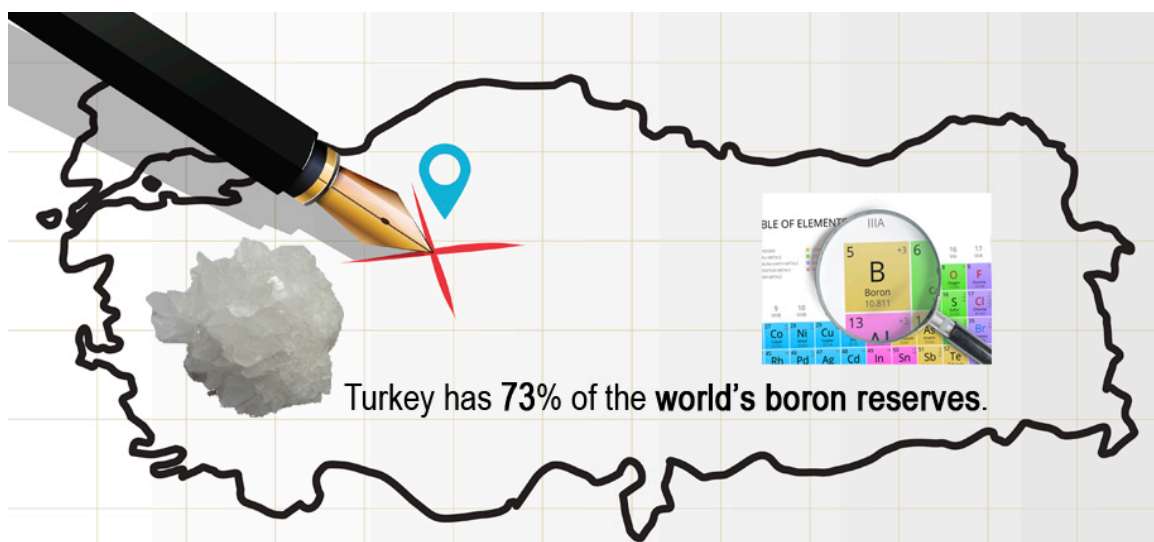
7.9 (6.0 pt)

Näytä laskut:

Energia = kJ/mol



Boorin yhdisteet ja vedyn varastointi



Natriumboorihydridi (NaBH_4) ja ammoniakiboraani (BNH_6) ovat tutkituimpia vedynvarastointimateriaaleja. Tässä tehtävässä tutustutaan boorin kemiaan ja sen yhdisteiden käyttöön vedyn varastoinnissa.

Booraksi ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) on boorimineraali, jota ETI Mining Company tuottaa Turkissa. NaBH_4 :a voidaan valmistaa pelkistämällä vedetöntä booraksia metallisella natriumilla. Reaktiossa käytetään myös korkeassa paineessa olevaa vetykaasua sekä piidioksidia eli silikaa. Prosessi suoritetaan lämpötilassa 700°C ja tunnetaan nimellä Bayer-prosessi. Tässä prosessissa kaikki vety varastoituu NaBH_4 :iin. Ammoniakiboraania BNH_6 voidaan valmistaa antamalla NaBH_4 :n reagoida ammoniumsulfaatin kanssa kuivassa tetrahydrofuraanissa (THF) lämpötilassa 40°C . (**Vinkki:** BNH_6 -synteesi täytyy suorittaa vetokaapissa, sillä yhtenä sivutuotteena syntyy syttyvää kaasua.) NaBH_4 on ioniyhdiste, kun taas ammoniakiboraani on Lewis-happo-emäs-yhteenliittymä.

8.1 Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö NaBH_4 :n synteesille vedettömästä booraksista. 3.0pt

8.2 Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö ammoniakiboraanin synteesille NaBH_4 :sta. 3.0pt

8.3 Piirrä rakennekaavat BH_4^- -ionille ja BNH_6 -molekyylille siten, että niistä ilmenee molekyyliden geometria. 4.0pt

8.4 Laske vedyn massaprosenttinen osuus yhdisteissä NaBH_4 ja BNH_6 (yksikkö m%). 4.0pt



Näihin yhdisteisiin varastoitu vety voidaan vapauttaa hydrolyysireaktiolla huoneenlämmössä, kun käytetään sopivaa katalyyttiä. Hydrolyysireaktiossa 1 mol NaBH_4 :a vapauttaa 4 mol H_2 -kaasua, ja 1 mol BNH_6 vapauttaa 3 mol H_2 -kaasua. Samalla sivutuotteena muodostuu metaboraattia, joka on anioni, joka sisältää B-O-sidoksia.

8.5 Kirjoita tasapainotetut reaktioyhtälöt NaBH_4 :n ja BNH_6 :n hydrolyysille.

4.0pt

Dibooritrioksidi (B_2O_3) on yksinkertaisimpia pysyviä boraatteja. Myös muita boraatteja, joissa on B-O-sidoksia, voi muodostua. Esimerkkejä näistä ovat sykliset $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ -rakenteet. Koska B_2O_3 on hapan yhdiste, se reagoi helposti veden kanssa muodostaen boorihappoa (H_3BO_3). Toisaalta, kun B_2O_3 reagoi korkeassa lämpötilassa ja paineessa ammoniakin kanssa, muodostuu kaksidimensionaalista boorinitridiä, joka koostuu tasomaisista, grafiittia muistuttavista levyistä, joissa B- ja N-atomit vuorottelevat.

8.6 Kirjoita tasapainotetut reaktioyhtälöt boorihapon ja boorinitridin synteeseille.

4.0pt

8.7 Piirrä rakennekaavat $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ -ionille, boorihapolle ja yhdelle 2D-boorinitridilevyille. **Vinkki:** piirrä ainakin 10 B-atomia boorinitridirakenteeseen.

6.0pt

B-H-yhdisteet, joita kutsutaan boraaneiksi, ovat tärkeä booriyhdisteiden ryhmä. Yksinkertaisin stabiili boraani on diboraani (B_2H_6). Muita boraaneja voidaan valmistaa diboraanin pyrolyysillä. Diboraania voidaan valmistaa metateesireaktiolla, jossa boorihalidi reagoi hydridiyhdisteen kanssa.

8.8 Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö diboraanin synteeseille, kun lähtöaineina toimivat BF_3 ja LiBH_4 . **Vinkki:** Molemmat muodostuvat tuotteet ovat booriyhdisteitä.

3.0pt

8.9 Piirrä diboraanin rakennekaava, josta käy ilmi molekyyli geometria. **Vinkki:** molekyylissä ei ole B-B-sidosta.

2.0pt

BH_3 (boraani) on epästabiili ja hyvin reaktiivinen molekyyli. Siksi sitä ei voida eristää normaaleissa olosuhteissa. BH_3 voidaan kuitenkin stabiloida, kun sen annetaan reagoida hiilimonoksidin kanssa, jolloin muodostuu boraanikarbonyyliyhdyntymä BH_3CO . BH_3CO :n valmistus on tärkeä osa boraanien kemian, sillä se indikoi boraanimolekyylin olemassaoloa.

8.10 Piirrä BH_3CO :n Lewis-rakenne ja näytä muodolliset varaukset.

3.0pt

8.11 Mikä vastauslomakkeessa annetuista väitteistä hiilimonoksidin C-O-sidokseen liittyen pitää paikkansa, kun BH_3 :n ja CO:n välinen sidoksia muodostuu? **Valitse** oikea laatikko.

2.0pt

Boratsiini koostuu yksöis- ja kaksoissitoutuneista renkaan muodostavista B-N yksiköistä. Näihin atomeihin on liittynyt vetyatomeja ja yhdisteen molekyylikaava on $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. Rakenne muistuttaa bentseeniä. Boratsiinia voidaan valmistaa kaksivaiheisella prosessilla, jossa ensin valmistetaan symmetrisesti kloorisubstituoitu boratsiini johdannainen ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) ammoniumkloridista ja booritrikloridista. Tämän jälkeen $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ pelkistetään LiBH_4 :llä THF:ssä.



8.12 Kirjoita tasapainotetut reaktioyhtälöt boratsiinin kaksivaiheiselle valmistukselle ammoniumkloridista THF:ssä (tetrahydrofuraanissa). **Vinkki:** THF stabiloi yhtä tuotteista muodostamalla Lewis-happo-emäs-yhteenliittymän. 4.0pt

8.13 Piirrä rakennekaavat boratsiinille ja sen symmetrisesti trisubstituoidulle kloorijohdannaiselle. 4.0pt

Katalyytit ovat aineita, jotka tarjoavat reaktiolle matalamman energian etenemisreittein ja nopeuttavat näin reaktiota. Katalyytin aktiivisuus määritetään tavallisesti vaihtotaajuuden eli TOF-luvun avulla (*turnover frequency*, $\text{TOF} = \frac{\text{tuotteen ainemäärä}}{(\text{katalyytin ainemäärä} \times \text{aika})}$) BNH_6 :n hydrolyysi suoritettiin 10,0 ml:ssä vettä, johon lisättiin 100,0 mM BNH_6 ja 5,0 mg CuPt/C-katalyyttiä (CuPt-lejeerinkin nanopartikkeleita, jotka oli seostettu hiilimusta ja jossa platinan osuus oli 8,2 m%). Vetykaasua muodostui 67,25 ml 5 minuutin aikana.

8.14 Oleta, että katalyysireaktio tapahtuu standardiolosuhteissa (1 atm ja 273,15 K). 4.0pt
Laske TOF yksikössä min^{-1} CuPt/C-katalyytille **Pt-atomien suhteen**, kun BNH_6 hydrolysoituu ja muodostaa annetun tilavuuden vetykaasua.

Kun valmistettua katalyyysin nanopartikkelia Cu_xPt_y analysoitiin (alaindeksit ilmaisevat atomien prosenttiosuuksia lejeeringissä), todettiin, että alkeiskoppi on Pt-atomien muodostama fcc-rakenne (pintakeskinen kuutiollinen alkeiskoppi). Rakenteessa tahkoilla olevat Pt-atomit ovat korvautuneet kupariatomeilla. Vastaa tämän perusteella seuraaviin kysymyksiin.

8.15 Määritä nanopartikkelien stoikiometria eli alaindeksit x ja y Cu_xPt_y -rakenteessa. 2.0pt

8.16 Piirrä Cu_xPt_y -nanopartikkelien alkeiskopin rakenne ja osoita atomien oikeat paikat rakenteessa. 2.0pt

8.17 Toisen lejeeringin koostumus on Cu_2Pt_1 . Oleta, että myös tällä lejeeringillä on fcc-alkeiskoppi, jonka sivun pituus on 380 pm. Nyt Cu- ja Pt-atomit sijaitsevat sattumanvaraisilla hilapaikoilla rakenteessa. **Laske** tämän lejeeringin tiheys yksikössä g/cm^3 . 4.0pt



Boorin yhdisteet ja vedyn varastointi

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Boorihappo	Boorinitridi



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

**8.11** (2.0 pt)

- ☐ Sidos pitenee, koska yhdisteessä esiintyy π -vastasitoutumista (π -back donation) BH_3 :sta CO:lle.
- ☐ Sidos pitenee, koska CO luovuttaa π -sidoselektroneja BH_3 :lle.
- ☐ Juuri mitään muutosta ei tapahdu, koska CO luovuttaa pääasiassa sen sitoutumattomia (*non-bonding*) elektroneja BH_3 :lle.
- ☐ Sidos lyhenee, koska CO luovuttaa π^* - eli hajottavia (*anti-bonding*) elektroneja BH_3 :lle.

8.12 (4.0 pt)**8.13** (4.0 pt)



8.14 (4.0 pt)

8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)



8.17 (4.0 pt)



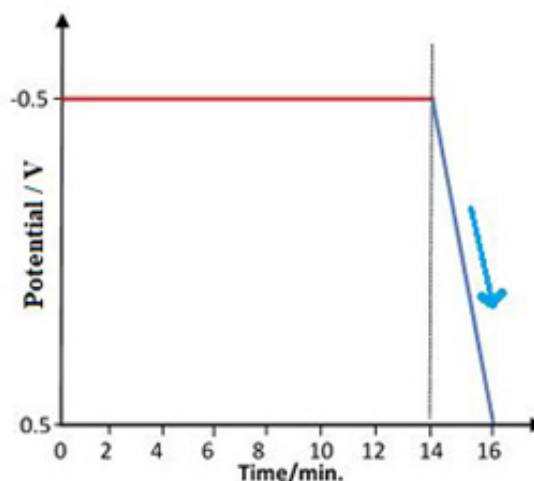
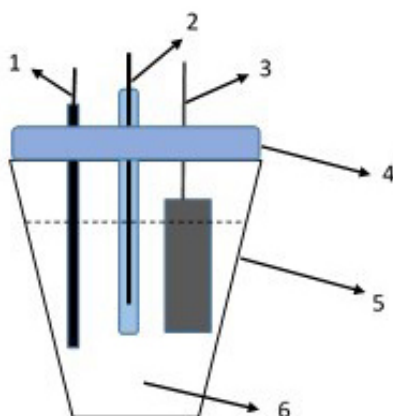
Raskasmetallien määrittäminen

Tehtaan jätevesistä tutkittiin raskasmetalleja. Alla esitetty kvantitatiivinen määrittäminen suoritettiin lämpötilassa 298 K:

Vaihe 1) Jätevesialtaasta otettiin viisi 10 ml:n näytettä. Näytteet lisättiin 100 ml:n dekantterilasiin, ja saatua liuosta sekoitettiin 5 minuuttia magneettisekoittajalla.

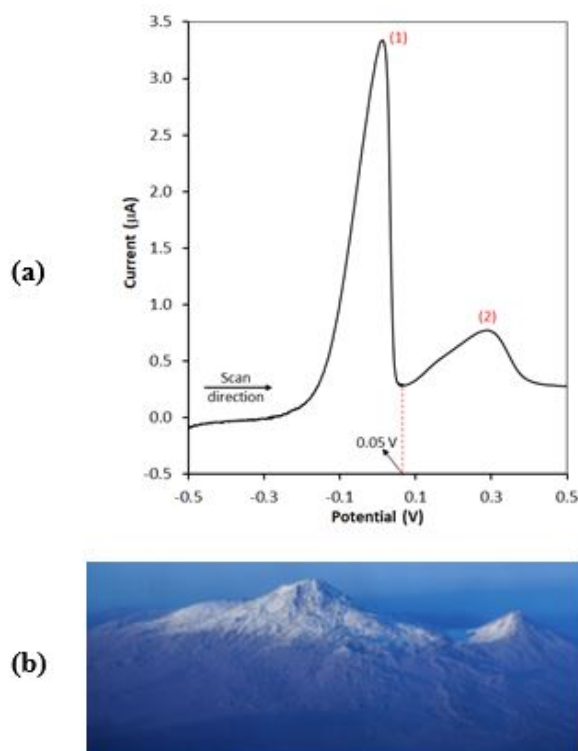
Vaihe 2) Dekantterilasista otettiin 10 ml:n näyte, johon lisättiin 142 mg Na_2SO_4 . Tämän jälkeen liuos siirrettiin kennoon, joka sisälsi kolme elektrodia (Kuva 1a). Tässä kennossa platinalanka toimi työelektrodina, Ag/AgCl (3 M KCl) vertailuelektrodina ja platinakalvo vastaelektrodina.

Vaihe 3) Elektrodit kytkettiin potentiostaattiin. Liuokseen kytkettiin vakio potentiaali $-0,50\text{ V}$ vs. Ag/AgCl 14 minuutin ajaksi (Kuva 1b, vaakasuora suora). Tapahtuvat sähkökemialliset reaktiot saavuttivat päätepisteensä käytetyssä ajassa (14 min).



Kuva 1. a) Sähkökemiallisen kennon rakenne; 1) työelektrodi (Pt-lanka), 2) referenssielektrodi (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) vastaelektrodi (Pt-kalvo), 4) kennon korkki, 5) sähkökemiallinen kenno, 6) näyteliuos, 10 ml. **b)** Työelektrodin potentiaalin muutos ajan funktiona. y-akseli: potentiaali/V vs Ag/AgCl, x-akseli: aika/min.

Vaihe 4) Elektrodit huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja siirrettiin toiseen kennoon, jossa oli 10 ml 0,1 M H_2SO_4 -liuosta. Potentiaalia muutettiin arvosta $-0,50$ arvoon $+0,50\text{ V}$ (Kuva 1b, (alas suuntautuva suora, 2 min). Kuvassa 2a on esitetty mittauksessa saatu virta potentiaalin funktiona. Saatu käyrä muistuttaa Turkin korkeimman vuoren, Araratin (*Ağrı Dağı*) profiilia (Kuva 2b).

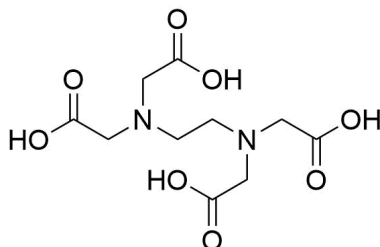


Kuva 2. a) Työelektrodin virta potentiaalin funktiona, kun elektrodia oli ensin pidetty vakio-potentiaalissa $-0,50$ V 10 ml:n jätevesinäytteessä (Kuva 1b, vaakasuora suora) ja siirretty sen jälkeen $0,1$ M H_2SO_4 -liuokseen. y-akseli: virta/ μA , x-akseli: potentiaali/V vs Ag/AgCl, b) Kuva Ararat-vuoren huipuista.

Vaihe 5) Tätä vaihetta varten otettiin uusi 10 ml:n näyte *Vaiheessa 1* saatua liuosta. *Vaiheet 2 ja 3* suoritettiin myös tälle uudelle näytteelle. Elektrodit huuhdeltiin *Vaiheen 3* jälkeen ionivaihdetulla vedellä ja ne siirrettiin kennoon, jossa oli 10 ml $0,1$ M H_2SO_4 -liuosta. Tämän jälkeen työelektrodin potentiaali pidettiin vakiona arvossa $+0,05$ V 14 minuutin ajan. Tapahtuvat sähkökemialliset reaktiot saavuttivat päätepisteensä käytetyssä ajassa (14 min).

Vaihe 6) *Vaiheen 5* jälkeen jäljelle jäänyt liuos haihdutettiin lämpötilassa 150 °C, kunnes jäljelle jäi vain kiinteää ainetta.

Vaihe 7) *Vaiheessa 6* jäljelle jääneeseen kiinteään aineeseen lisätiin 5 ml etyleenidiamiinitetraetikkahappoliuosta (EDTA, H_4Y) (Kuva 3). Kiinteä aine liotettiin tähän liuokseen sekoittamalla. Tiedetään, että 1 ml tätä EDTA-liuosta vastaa BaCO_3 -pitoisuutta $3,85$ mg/ml. Liuottamisen jälkeen liuoksen pH nostettiin arvoon $10,0$. Ylimääräinen EDTA titrattiin standardoidulla $0,0010$ M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -liuoksella. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -liuoksen kulutus oli $95,60$ ml.



Kuva 3. EDTA:n (H_4Y) rakenne.

- H_2S :lla kyllästetyn vesiliuoksen H_2S -tasapainokonsentraatio $[H_2S]$ on 0,1 M.
- $K_s(NiS) = 4,0 \cdot 10^{-20}$; $K_s(CuS) = 1,0 \cdot 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9,6 \cdot 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1,3 \cdot 10^{-14}$

Reaktio	E° / V (298 K)
$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0,83
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	+1,23

9.1 Mitkä seuraavista reaktioista vastaavat Kuvan 2a piikkejä 1 ja 2? **Valitse** oikea laatikko vastauslomakkeesta. 5.0pt

9.2 Mikä seuraavista reaktioista tapahtuu, jos Vaiheessa 3 potentiaali on $-1,2$ V eikä $-0,5$ V (vaakasuora suora Kuvassa 1b)? **Valitse** oikea laatikko vastauslomakkeesta. 5.0pt

9.3 **Laske** Kuvan 2a datan mittaussnopeus yksikössä mV/s. 8.0pt

Seuraavan kennon potentiaaliksi on mitattu 0,437 V.

$Pt, H_2(0,92 \text{ bar}) | HCl(1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}), AgCl(sat) | Ag$

9.4 **Laske** puolikennon $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ normaalipotentiaalin arvo V lämpötilassa 298 K. 16.0pt
Huomaa: Näytä laskut.

9.5 Mikä seuraavista on pääsyy *Vaiheen 5* suorittamiseen tässä analyysissä? **Valitse** oikea laatikko vastauslomakkeesta. 5.0pt



9.6 **Kirjoita** nettoionimuotoiset reaktioyhtälöt *Vaiheessa 7* tapahtuvalle 6.0pt
kompleksoitumis- ja takaisintitrausreaktiolle.

9.7 **Laske** Ni^{2+} -ionin konsentraatio tehtaan jätevedessä yksikössä mg/l. 25.0pt
Huomaa: Näytä laskut.

9.8 **Laske** *Vaiheessa 5* saadulle liuokselle minimi pH-arvo, jossa Ni^{2+} -ionit alkavat 30.0pt
saostua, kun liuokseen johdetaan H_2S -kaasua, kunnes liuos on kaasun suhteen
kylläinen. Jos et ratkaissut kohtaa **9.7**, käytä tässä kohdassa nikkeli-ionin kon-
sentraationa arvoa 20 mg/l.
Huomaa: Näytä laskut.



Raskasmetallien määrittäminen

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Piikki 1: Nikkelin sähkökemiallinen pelkistys / Piikki 2: Kuparin sähkökemiallinen pelkistys
- ☐ Piikki 1: Kuparin sähkökemiallinen pelkistys / Piikki 2: Nikkelin sähkökemiallinen pelkistys
- ☐ Piikki 1: Nikkelin sähkökemiallinen pelkistys / Piikki 2: Kuparin sähkökemiallinen hapetus
- ☐ Piikki 1: Nikkelin sähkökemiallinen hapetus / Piikki 2: Kuparin sähkökemiallinen hapetus
- ☐ Piikki 1: Kuparin sähkökemiallinen hapetus / Piikki 2: Nikkelin sähkökemiallinen hapetus

9.2 (5.0 pt)

- ☐ NO:n muodostuminen
- ☐ NO₂:n muodostuminen
- ☐ Typpikaasun muodostuminen
- ☐ Happikaasun muodostuminen
- ☐ Vetykaasun muodostuminen

9.3 (8.0 pt)

Näytä laskut:

Mittausnopeus = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Näytä laskut:

Normaalipotentiali = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Ni-Cu-lejeerinkikalvon muodostuminen Pt-langan pintaan
- ☐ Ni-kalvon muodostuminen Pt-langan pintaan
- ☐ Kuparin ja nikkelin poisto liuokseen Cu-Ni-modifioidun Pt-langan pinnasta
- ☐ Kuparin poisto liuokseen Cu-Ni-modifioidun Pt-langan pinnasta
- ☐ Nikkelin poisto liuokseen Cu-Ni-modifioidun Pt-langan pinnasta

9.6 (6.0 pt)

Kompleksoituminen:

Takaisintitraus:



9.7 (25.0 pt)

Näytä laskut:

Ni²⁺-konsentraatio: mg/l:



9.8 (30.0 pt)

Näytä laskut:

Minimi pH-arvo: