

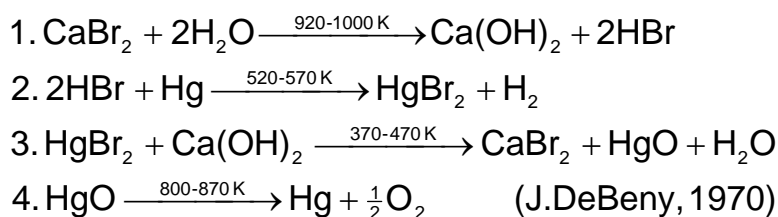
IV Balti keemiaolümpiaadi ülesanded

6. - 8. mai 1996, Riia

1. 1,0000 g kahe pulbrilise metalli segu kuumutati 300°C juures NO₂ voolus. Destilleerus 0,6683 g helekollast ühendit A, milles hapniku sisaldus oli 25,18%. Reaktsiooninõusse jäi 0,7149 g punast pulbrilist ainet. Ühend A reageerib kontsentreeritud vesinikkloriidhappega, kusjuures eraldub 129,9 ml gaasi (25°C, 100,2 kPa). Gaasi tihedus antud tingimustel on 2,8689 g/l. Pärast vesinikkloriidhappe liia neutraliseerimist KOH-ga eraldati ühend, mis sisaldas 45,15% kloori. See ühend lahustub HCl-s ning pärast Zn lisamist sellele lahusele sadeneb üks lähtesegus olnud metallidest.

- Leida lähtesegus olnud metallid.
- Kirjutage kõik reaktsioonivõrrandid.

2. Vesiniku tööstusliku saamise üheks meetodiks on termokeemiline tsükkel Marck-1:

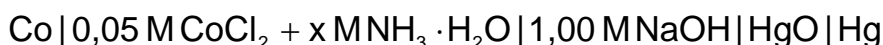


Teine puhtalt termokeemiline vesiniku saamise tsükkel (Marck-8) töötati tsükli Marck-1 autorite poolt välja kaks aastat hiljem.

Tsükkel Marck-8 kasutab nagu ka tsükkel Marck-1 vett ning soojusenergiat. Tsükli Marck-8 osalevad mangaani ühendid MnCl₂, Mn₃O₄ ja MnO₂ ning HCl, H₂O, H₂ ja O₂. Hapnik eraldub 1170 K juures mangaandioksiidist, teised kaks tsükli toimuvat reaktsiooni kulgevad 970 K ning 370 K.

Palume kirjutada tsükli Marck-8 toimivate reaktsioonide võrrandid ning tuua esile mõlema tsükli eelised.

3. Komplekskatioonis Co(NH₃)_n²⁺ ligandi molekulide arvu määramiseks mõõdeti järgmises ahelas



tasakaalulised EMJ väärtused 25°C juures erinevate x väärtuste korral. Gaasifaasis olev NH₃ oli kõigil juhtudel tasakaalus lahustunud ammoniaagiga. Leida tabelis toodud väärtuste alusel n eeldades, et iga lahuse korral

$$[\text{Co}^{2+}] \ll [\text{Co(NH}_3)_n^{2+}] \text{ ning seega } [\text{Co(NH}_3)_n^{2+}] \approx \text{const.}$$

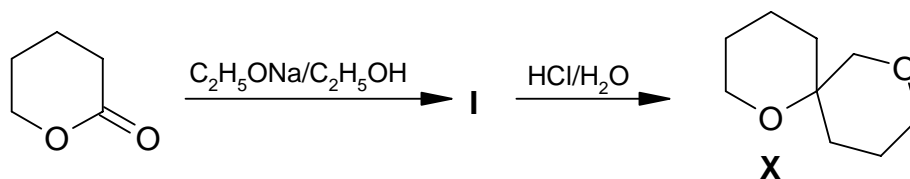
EMJ, V	0,619	0,659	0,683	0,715
p(NH ₃), mm Hg	27,8	44,7	63,4	107,7

4. Temperatuuril 1000 K ja rõhul 1 atm on veeauru ja vesinikkloriidi dissotsiatsiooniastme väärtused vastavalt $2,48 \cdot 10^{-7}$ ja $1,10 \cdot 10^{-5}$. Arvutada reaktsiooni $4 \text{ HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ tasakaalukonstant ja standardse Gibbsi energia muut.

5. Orgaaniline ühend **A** (sulamistemperatuur 167°C) koosneb kahest elemendist. Elemendi **X** massiprotsent on 88,8. Aine **A** protonmagnetresonants-spektris (PMR) on ainult üks signaal (intensiivne singlett, $\delta = 2,34$ ppm). Aine **A** molaarmass määrati krüoskoopiliselt. 0,04 g ainet **A** sulatati 0,50 g kampris, saadud segu sulamistemperatuur oli 159°C. (Puhta kampri sulamistemperatuur on 178°C ning kampri krüoskoopiline konstant $K_{kr}=39,7$ K·kg/mol). Aine **A** kuumutamisel $KMnO_4$ lahuses saadakse aine **B**, milles element **X** massiprotsent on 42,1 %. Aine **B** kuumutamisel äädikhappe anhütriidi liias saadakse aine **C**, mis koosneb kahest elemendist, kuid selles on **X** massiprotsent 50,0%.

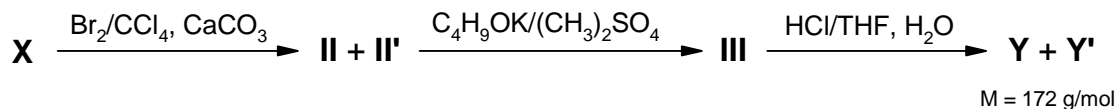
Identifitseerida ühendid **A**, **B** ja **C**; kirjutada nende struktuurvalemid. Lahendus põhjendada arvutuste ning reaktsioonivõrranditega.

6. *Bactrocera olea*, oliivikärbes, on väga tõsine oliivipuude kahjur. Insektitsiidide laialdane kasutamine kutsub esile ökoloogilise tasakaalu rikkumise. Seetõttu on eelistatud feromoonid nende kahjurite monitooringul ning kontrolli all hoidmisel. Selle feromooni peamiseks toimeaineks on 1,7-dioksaspiro [5,5] undekaan (ühend **X**). See sünteesitakse lähtudes d-valerolaktoonist:



- Identifitseerida vaheühend **I** ja näidata, kuidas ta moodustub.
- Ühend **X** eksisteerib ainult ühes konformatsioonis. Joonistada selle konformatsiooni struktuur ja märkida stereo-elektroonsed efektid, mis teevad teda stabiilsemaks.
- Ühend **X** PMR-spektris on kaks piiki - 3,52 (2H) ja 3,65 (2H). Märkida need.

Feromoon sisaldab ka ühendit **Y**. Selle saamise skeem on järgmine:



THF on tetrahydrofuraan.

- Karbonüülühendi halogeniseerimine toimub tavaliselt läbi enoolse vaheühendi. **X** on atsetaal. Kirjutage ühendi **X** bromeerimise mehhanism.

Bromeeritud ühendi **X** töötlemisel kaaliumtert-butoksiidiga dimetüülsulfoksiidis 110°C juures reageerib kõigepealt ühend **II'**. Edasisel kuumutamisel reageerib ühend **II**. Mõlemal juhul moodustub ühend **III**.

- Kirjutada ühendite **II** ja **II'** struktuurvalemid. Esitada ühendite **II** ja **II'** reaktsioonivõime selgitus mehhanismi seisukohalt.

Ühend **III** muudetakse stereospetsiifilise hüdratatsiooni abil diastereoisomeerideks **Y** ja **Y'** suhtes 18:1.

- Joonistada ühendite **Y** ja **Y'** struktuurivalemid. Kirjutada iga reaktsiooniastme jaoks reaktsioonivõrrand ning märkida steerilised efektid, mis soodustavad ühendi **Y** moodustumist.
- Anda ühendite **Y** ja **Y'** iga kiraalse aatomi absoluutsed konfiguratsioonid.