

Ülesanne 1. Polaartalv Antarktika kohal

Lämmastikhappe hüdraadid on huvipakkuvad, kuna nad on võimalikud katalüsaatorid heterogeensetele reaktsioonidele, mis põhjustavad osooni augu teket Antarktika kohal. Worsnop jt määrasid lämmastikhappe mono-, di- ja trihüdraadi sublimatsiooni termodünaamilised parameetrid 220 K korral:

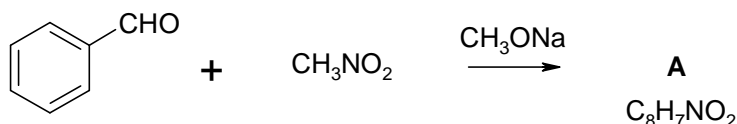
	$\Delta_r G^\circ$, kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r H^\circ$, kJ·mol ⁻¹
$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{t}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	46,2	127
$\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{t}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	69,4	188
$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{t}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	93,2	237

- a) Arvutage $\Delta_r G^\circ$ väärtused 190 K juures (stratosfääri temperatuur polaartalve ajal). Arvutamisel eeldage, et $\Delta_r H^\circ$ ja $\Delta_r S^\circ$ ei sõltu temperatuurist.
- b) Milline hüdraatidest on kõige stabiilsem 190 K, $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,3 \cdot 10^{-7}$ baar ja $p(\text{HNO}_3) = 4,1 \cdot 10^{-10}$ baar juures? Standardrõhk on 1 baar.

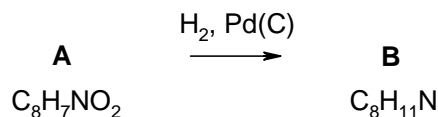
Ülesanne 2. Bitsüklilise ühendi süntees

Ühendi **X** bitsükliline skelett esineb paljudes looduslikult esinevates alkaloidides. Käesolev ülesanne käsitleb ühendi **X** lihtsat sünteesivõimalust. Selle sünteesitee tähtsaimaks staadiumiks on bensaldehüüdi ja nitrometaani vaheline nitroaldoolreaktsioon.

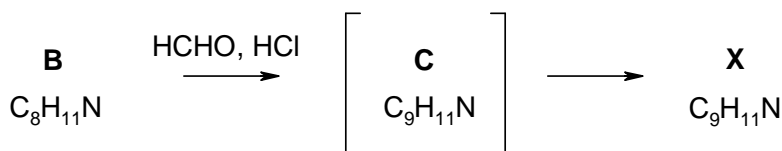
- a) Selgitage, miks nitrometaan on aldoolreaktsiooni toimumiseks piisavalt happeline.
- b) Aluselistes reaktsioonitingimustes reageerivad bensaldehüüd ja nitrometaan nitroaldoolreaktsioonis andes ühendi **A** (molekulaarvalem $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$). Joonistage **A** struktuur tuginedes klassikalisele aldoolreaktsioonile.



- c) **A** hüdrogeenitakse täielikult vesinikuga, kasutades palladium-söel katalüsaatorit, mis annab ühendi **B** (molekulaarvalem $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$). **B** on äärmiselt aluseline ja moodustab hapetega kergesti sooli. Joonistage ühendi **B** struktuur.

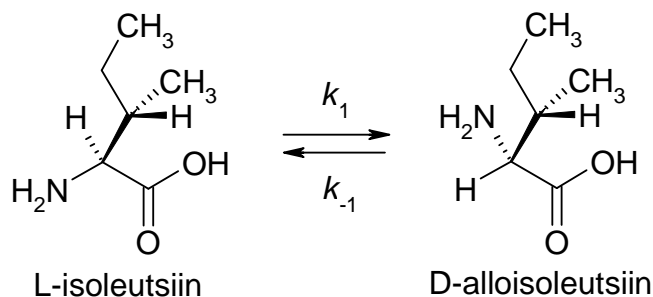


- d) **B** reageerib happelistes reaktsioonitingimustes formaldehüüdiga, mis annab lõppühendi **X**. See muundumine toimub üle ühendi **C** (molekulaarvalem $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$), mis tsükliiseerub nendes reaktsioonitingimustes bitsükliliseks ühendiks **X** (molekulaarvalem $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$). **X** on väga aluseline ja see eraldatakse tavaliselt soolana. Kasutage oma karbonüülühendite reaktsioonivõime kohta käivaid teadmisi ja oletage **C** ja **X** struktuur.



Ülesanne 3. Vanuse määramine isoleutsiini abil

Isoleutsiini isomerisatsiooni kiirust kivistunud luudes võib kasutada proovi säilitamise keskmise temperatuuri iseloomustajana.



Otsereaktsiooni poolestusaeg on 20°C juures 125000 aastat ja selle aktivatsioonenergia on 139,7 kJ/mol. Väga pika aja jooksul saavutab allo/iso vormide tasakaaluline suhe väärtuse 1,38. Võime arvestada, et selle tasakaalu konstant ei sõltu temperatuurist.

Pöörduva reaktsiooni jaoks kontsentratsiooni sõltuvus ajast on antud võrrandiga:

$$\ln \left(\frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} \right) = -(k_1 + k_{-1}) t$$

Jõehobu *mandiblel*, mis elas enne kliima soojenemist Lõuna-Aafrikast, on säilmites tänapäeval allo/iso vormide suhe 0,42. Vanuse määramine radioaktiivse süsiniku järgi, mis ei sõltu temperatuurist, andis hippopotamuse hamba vanuseks 38600 aastat.

- Oletades, et algul mingit allo-vormi ei eksisteerinud, määrake otse- ja pöördreaktsiooni kiiruskonstandid ja summaarne isomerisatsiooni konstant ($k_1 + k_{-1}$).
- Arvutage jõehobu säilmete keskmine säilimistemperatuur maa sees.

Ülesanne 4. Goblini element

Metall **X** avastati 1735. a. Tema nimi tuleneb saksakeelsest sõnast, mis tähendab “goblin” või “paha vaim”.

Metalli **X** proov, mis sukeldati vette, kaalus 13,031 g. Samal ajal selle proovi kaal CCl₄-s on 12,046 g. CCl₄ tihedus 1,5940 g/cm³.

Metalli **X** identifitseerimiseks kasutati neutrodifraktsiooni. Difraktsioonipilt vastab FCC struktuurile (tahktsentreeritud kuubiline rakk) ja (222) tasandist peegeldamise nurgale (2θ) 76,956°. Neutronite kiirus difraktomeetris on 3115, 0 m/s.

Sama proovi kuumutati O₂ atmosfääris kuni metalli **X** täielikku reageerimiseni. Reaktsiooni produkt **A** sisaldab massi järgi 26,577% hapniku. Kogu moodustunud **A** reaktsioonil lahjendatud HCl-ga eraldus 1,0298 L O₂ 25,00°C juures ja rõhul 100,0 kPa. Peale selle tekisid reaktsioonis veel sool **B** ja vesi.

Ühend **B** lahustati Cl⁻, Br⁻ ja I⁻ ioone sisaldavas vesilahuses. Ühe produktina moodustus kompleksioon **C**. Iooni **C** valem on [XCl₂Br₂]ⁿ⁻ ning ta on paramagnetiline.

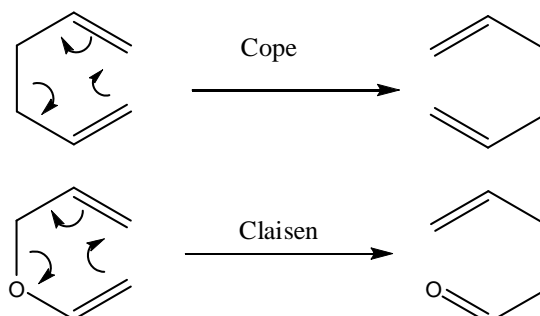
Metalli **X** kuumutamisel kõrgel rõhul süsinikumonooksiidis tekib karbonüülne kompleksühend **D**. Ühendi **D** valem on [X₂(CO)₈] ja see on diamagnetiline. Mõlemad metalliaatomid ühendis **D** on samaväärsed. CO molekul annab elektronpaari, moodustamaks ainult ühekordset sidet, kuid mitte kõik CO molekulid ühendi **D** struktuuris ei ole samaväärsed.

- Arvutage metalli **X** tihedus ühikutes g/cm³.

- b) Arvutage metalli **X** elementaarraku parameeter (a) pm.
 c) Arvutage metalli **X** molaarmass g/mol. Mis metall on **X**?
 d) Kirjutage ühendi **A** keemiline valem.
 e) Kirjutage ühendi **A** ja lahjendatud HCl vahelise reaktsiooni tasakalustatud keemiline võrrand.
 f) Joonistage iooni **C** kõikvõimalike isomeeride ruumilised struktuurid (kaasaarvatud struktuursed, geomeetrilised ja optilised).
 g) Lugege kokku iooni **C** paardumata elektronide arv. Oletage, et halogeniidid on nõrga välja ligandid.
 h) Joonistage ühendi **D** ruumiline struktuur.

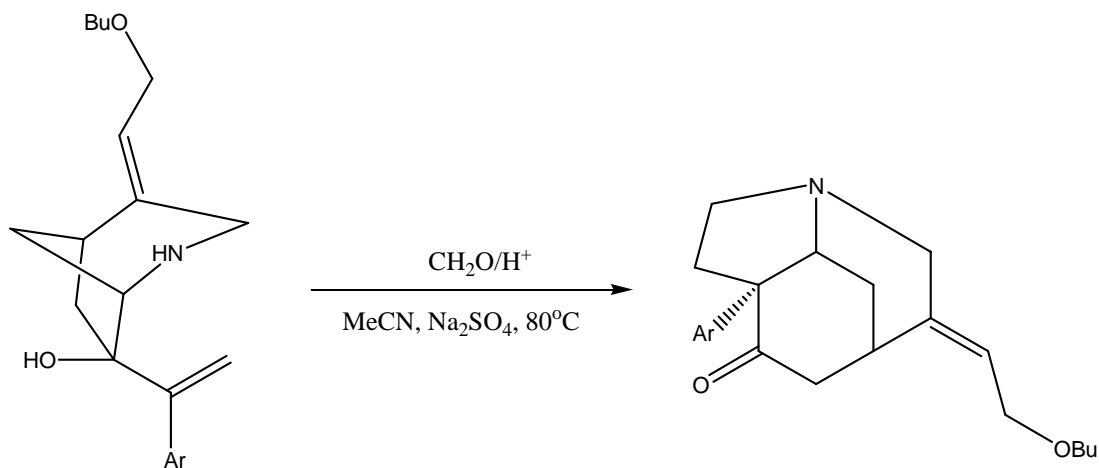
Ülesanne 5. Sigmatroopne ümbergrupeering

Peritsükliilised reaktsioonid on sünkroonse mehhanismiga protsessid, mis toimuvad üle tsükliilise vaheoleku, mille käigus katkeb või moodustub tsükliis rohkem kui üks side. Niinimetatud sigmatroopne ümbergrupeering hõlmab endas suurt rühma peritsükliilisi reaktsioone. Kõikidest sigmatroopsetest ümbergrupeeringutest on orgaanilises sünteesis kõige enam kasutatud [3,3]-sigmatroopsed ümbergrupeeringud. Reaktsioon hõlmab 1,5-dieenide ja kogu süsinikskeleti muundumist, mis on tuntud Cope ümbergrupeeringu nime all, samal ajal kui allüül-vinüüleetrite reaktsiooni nimetatakse Claiseni ümbergrupeeringuks. Nende reaktsioonide näited on toodud allpool.

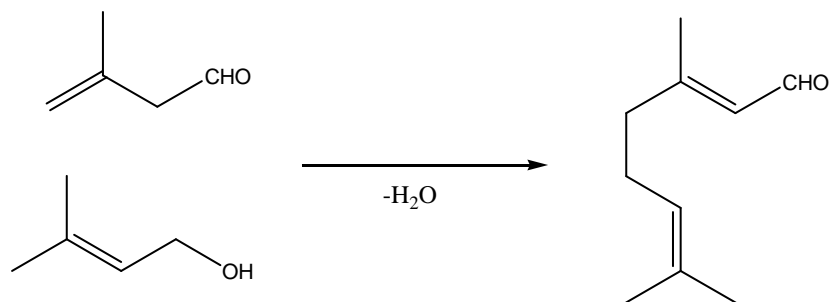


Sigmatroopsed ümbergrupeeringud on kasutatud paljude keeruliste molekulide sünteesis ja sellel on ka tööstuslik tähtsus.

1. Alkaloid strühniini sünteesi võtmeetapis kasutati mainitud reaktsiooni tüüpi:



2. Keemiakompanii BASF toodab tsitraali (vitamiin A sünteesi vaheühend) allpool toodud huvitava meetodiga:



Kirjutage reaktsioonide 1. ja 2. mehhanismid (välja arvatud vee eraldumine näites 2) ja mõlema reaktsiooni võimalikud vaheühendid.

VIHJE: atseetaldehüüdi töötlemisel etanooliga näites 2 toodud reaktsiooni tingimustel võib saada vinüületületrit.

Ülesanne 6. Dolomiit

Dolomiit on üks enam levinud mineraale, mida leidub tohututes kogustes Balti riikide maa-pöues. Dolomiit sisaldab kahte metalset elementi **A** ja **B**. Metall **A** kristalliseerub heksagonaalse tihepakendilise struktuurina (elementaarraku parameetrid: $a = 3.2094 \text{ \AA}$, $b = 3.2094 \text{ \AA}$, $c = 5.2108 \text{ \AA}$ ja $\gamma = 120^\circ$), samal ajal metall **B** kristalliseerub kuubilise tihepakendilise struktuurina (elementaarraku parameeter: $a = 5.5884 \text{ \AA}$).

- a) Määrake metallid **A** ja **B**. Arvutage nende elementide aatomraadiused.
- b) Arvutage, mitu protsenti (esialgsest aatomi raadiusest) väheneb mõlema metallilise elemendi raadius, kui aatomitest tekivad ioonid. On teada, et mõlema elemendi oksiidil on naatriumkloriidi struktuur ja oksiidaniooni raadius on 1.28 \AA . Mõlema oksidi elementaarraku parameetrid on vastavalt 4.213 \AA ja 4.811 \AA .

Tööstuslikult võib metalli **A** valmistada mereveest. Metall **A** kloriidi puhastamiseks teistest sooladest lisatakse mereveele metalli **B** hüdroksiidi. Saadud valge sade lahustatakse vesinikkloriidhappes ja aurustatakse, kuni moodustub metalli **A** soola hüdraat. Seejärel hüdraadi kuumutakse ja sool sulatatakse ning elektrolüüsitakse.

- c) Kirjutage kõikide ülalkirjutatud keemiliste reaktsioonide võrrandid ja arvutage elektrolüüsiks vajalik aeg, mis kulub 1,0 tonni metalli **A** eraldamiseks. Voolu tugevus $9,0 \text{ kA}$.

Üks huvitavamaid reaktsioone tudengite jaoks on metalli **A** põletamise õhus. Reaktsiooni tulemusel eraldub intensiivne UV kiirgus ja kaks binaarset ühendit, üks neist on metalli **A** oksiid.

- d) Milline on sellel reaktsioonil tekkinud teine ühend? Kirjutage mõlema reaktsiooni võrrandid ja oletage, milliseid keemilisi reaktsioone võib kasutada selle ühendi eksperimentaalseks tõestamiseks.

Metalli **A** kasutatakse samuti USA armees, valmistamiseks välistingimustes toitu. Alumiiniumi sisse pakitud toidu kuumutamiseks kasutatakse spetsiaalsed kuumutid (*in English* Flameless Ration Heater), mis sisaldab 30 mL vett. Kuumutusmaterjal on komposit, kus metalli **A** ja raua pulber on segatud kõrgrõhupolüetüleen matriksisse. Kloriidioonide juuresolekul reageerib metall **A** veega, mille tulemusena moodustub hüdroksiid ja vesinik, mida saab kasutada põletamisel soojuse saamiseks.

- e) Kasutades alltoodud termodünaamilisi parameetreid, arvutage elemendi **A** minimaalne mass, mis on vajalik 1,0 L vee kuumutamiseks temperatuurilt 20°C kuni 100°C. Oletage, et kõik keemilised reaktsioonid toimuvad standardtingimustes.

Ühend	$\Delta H_{f,298}$ (kJ/mol)	C_p (J/(mol·K))
H ₂ , <i>g</i>	0	28,83
H ₂ O, <i>g</i>	–241,81	33,61
H ₂ O, <i>v</i>	–285,83	75,30
Metall A , <i>t</i>	0	24,89
Metalli A hüdroksiid, <i>t</i>	–924,66	76,99

- f) Reaktsioonil moodustuv metalli **A** hüdroksiid on vähelahustuv. Arvutage nimetatud hüdroksiidi lahustuvus (mg/L; milligrammi liitri kohta) destilleeritud vees. $pK_s = 11,25$.