

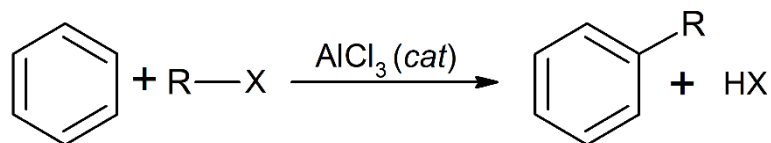
2018/2019. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
11.–12. klass

Ülesanne 1. Argielu keemia (8 p)

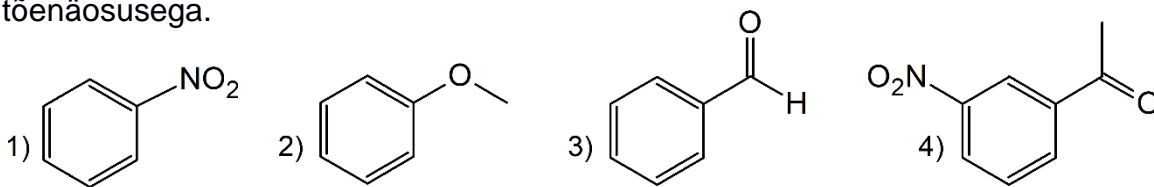
- a) Kloriid **A** on majapidamises kasutust leidev ühend, mis annab leegile kollase värvuse. Kloriidi **B** ja pesusooda vahelises reaktsioonis tekib **A** ja kaltsiumkarbonaat. **C** on vees mittelahustuv kloriid, kus kloori massiprotsent $\omega_{\text{Cl}} = 24,74\%$. **D** on kõige kergem kloriid. Tuvasta kloriidid **A–D**. (2)
- b) Naatriumasiid on binaarne lämmastiku ja naatriumi ühend molaarmassiga 65,0 g/mol. Naatriumasiid on autode turvapadjade olulisim komponent, ühendi lagunemisel lihtaineteks täitub turvapadi gaasiga. Kirjuta naatriumasiidi lagunemisreaktsioon. (2)
- c) 64 g NH_4NO_2 lagunemisel tekkis lämmastik ja veeaur. Arvuta tekkinud lämmastiku ruumala normaalingimustel. (2)
- d) Statiivil seisab kolm katseklaasi. Klaasis **X** on HCl vesilahus, klaasis **Y** on vesi ja klaasi põhjas on CaCO_3 pulber, klaasis **Z** on vasepuru. Kirjuta nende katseklaaside tähised (**X**, **Y** ja **Z**), kus toimub reaktsioon, kui sinna lisada i) NaOH lahust; ii) AgNO_3 lahust. (2)

Ülesanne 2. Friedel–Craftsi reaktsioonid (12 p)

Friedel–Craftsi reaktsioonid on Charles Friedeli ja James Crafts poolt väljatöötatud reaktsioonid, mille abil liidetakse aroomaatsele tuumale erinevaid asendajaid. Reaktsiooniskeemil tähistab R süsivesinikahelat ning X = Cl või Br ning cat on katalüsaator.

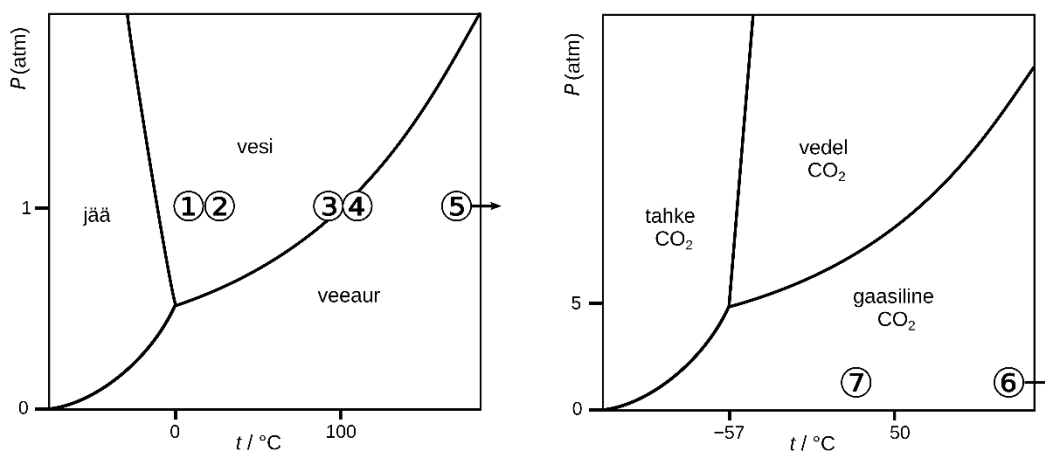


- a) Friedel–Craftsi alküülimisel tekib katalüsaatori toimel vaheühendina alküülhaliidist karbokatsioon. Joonista karbokatiooni C_4H_9^+ kõikide isomeeride struktuurivalemid. (2)
- 100 cm³ benseenile ($\rho = 0,88 \text{ g/cm}^3$) lisati 30 cm³ 2-kloro-2-metüülpropaani ($\rho = 0,84 \text{ g/cm}^3$). Peale AlCl_3 lisamist oli reaktsioon paari tunni pärast lõppenud. Puhast ja kuiva produkti saadi 25 g.
- b) Joonista produkti struktuurivalem. (1)
- c) Arvuta reaktsiooni saagis. (4)
- d) Millist lähteainet kasutati reaktsioonis liias ning miks? (1)
- e) Märkista (tõmba ring ümber) järgnevas aroomaatsetes tuumades C aatomid, mille küljes olevad H aatomid asendatakse Friedel–Craftsi reaktsioonis kõige suurema tõenäosusega. (4)



Ülesanne 3. Suhkru tootmisprotsess (9 p)

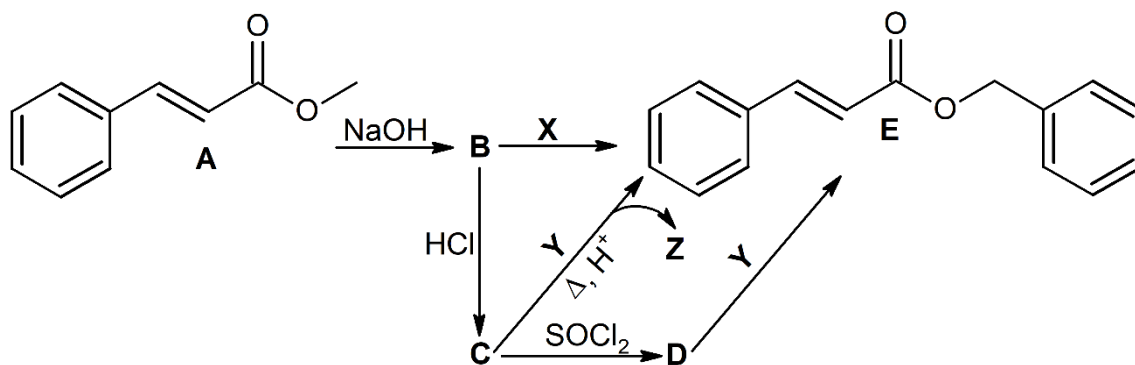
Vanasti kasutati suhkrupedi töötlemisel saadavast melassist suhkru tootmiseks strontsiumkarbonaati (SrCO_3). Alltoodud suhkru tootmisprotsessi kirjelduses on tähtedega **A–G** tähistatud erinevates agregaatolekutes H_2O ja CO_2 . Toodud faasidiagrammidel on vastavad olekud märgitud numbritega ①–⑦. Strontsiumkarbonaadi kuumutamisel **A** juuresolekul moodustus $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ja **B**. Saadud hüdroksiid reageeris melassi ja kuumutatud **C** lahuses oleva suhkruga ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), andes mittelahustuva strontsium-disahhariidi ($\text{SrO}\cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), mis eraldati filtrimisel. Jahedas **D**-s tekkis disahhariidist strontsium-monosahhariid ja lihtsuhkur. Strontsium-monosahhariidi toatemperatuuril olevast **F**-i lahusest juhiti läbi **E**. Selle tulemusena tekkis vees mittelahustuv SrCO_3 . Puhas suhkur ja **G** saadi järelejäänud lahuse kuumutamisel.



- a) Kirjuta kirjeldatud reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid. (2)
b) Seosta numbrite ja tähtedega märgitud H_2O ja CO_2 olekud. (7)

Ülesanne 4. Kaneelhappe derivaadid (10 p)

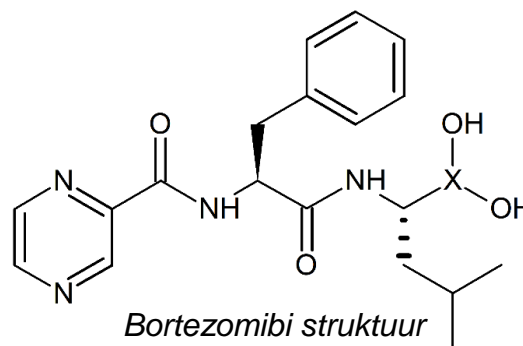
Kaneelhappe estrid on meeldiva lõhnaga ühendid, mida kasutatakse tihti parfümeeriärritööstuses. Kaneelhappe bensüülester **E** on looduses oluliselt vähem levinud kui metüülester **A**. Seetõttu valmistatakse bensüülestrit tihti sünteetiliselt ning üks võimalus selleks on lähtuda aineist **A**. Esmalt metüülester hüdrolyüsitakse, mille käigus tekib sool **B**. Saadud ühendist on võimalik otse sünteesida bensüülestrit, kasutades selleks sobivat reagenti **X**. Teine võimalus on sool viia happe **C** kujule ning teostada klassikaline happekatalüütiline Fischeri esterdamine koos alkoholiga **Y**. Antud reaktsioon toimub kõrgel temperatuuril, on pöörduv ning alkoholist **Y** võib kõrvalproduktina tekkida eeter **Z**. Seetõttu kasutatakse karboksüülrühma aktiveerimiseks tionüülkloriidi (SOCl_2), millega reageerides tekib happest **C** halogeenanühüdriid **D**. Ühend **D** on võrreldes happega **C** oluliselt reaktsioonivõimelisem, võimaldades läbi viia esterdamisreaktsiooni alkoholiga **Y** pehmematel tingimustel.



- Joonista ühendite **B**, **C**, **D**, **Y** ja **Z** struktuurivalemid. (5)
- Vali sobiv reagent **X** järgnevast nimekirjast ning joonista selle struktuurivalem: bensoehape, bensaldehüüd, bensoüülkloriid, bensüülbromiid, bensüülalkohol. (2)
- Reasta ühendid **A–C**:
 - keemistemperatuuri järgi, alustades madalaimast;
 - vees lahustuvuse järgi, alustades kõige vähem lahustuvast. (2)
- Ühendil **A** esineb üks geomeetriline isomeer. Joonista selle struktuurivalem. (1)

Ülesanne 5. Bortezomib (11 p)

Toodud bortezomibi struktuuris on **X**-ga tähistatud üks element. Bortezomibi kasutakse luuüdivähi ravis ja sünteesitakse kolmest aminohappest (**A**, **B** ja **C**), kusjuures elementi **X** sisaldav aminohape ei ole karboksüülhape. Stöhhiomeetrilise reaktsiooni korral läheb aminohappeid **A**, **B** ja **C** vaja massisuhtes vastavalt 1,000:1,056:1,331.



- Kirjuta bortezomibi sünteesi kahe järjestikuse reaktsiooni võrrandid, kasutades aminohapete **A–C** struktuurivalemeid ning jättes elemendi **X** tuvastamata. (3,5)
 - Tuvasta arvutustega element **X**. (2,5)
- Ravimite manustamisel on oluline, kuidas ravim jaotub erinevate organite vahel. Sellise hinnangu andmiseks on kasulik teada ravimi oktaanol/vesi jaotuskoefitsienti: $P = C_{\text{oktaanol}}/C_{\text{vesi}}$, kus c on ravimi tasakaaluline kontsentratsioon vastavas faasis. Peale bortezomibi sünteesi ekstraheeriti 90,0 cm³ veefaasi kolm korda 30,0 cm³ oktaan-1-ooliga (kokku kulus 90,0 cm³) ning kõik oktaanooli fraktsioonid viidi ühte anumasse. Tehti kindlaks, et veefaasis oli bortezomibi kontsentratsioon enne ekstraktsiooni 1,00·10⁻³ mg/cm³ ning pärast ekstraktsioone 1,17·10⁻⁹ mg/cm³.
- Leia arvutustega P väärtus bortezomibi jaoks. (4)
 - Kas bortezomib koguneb leitud P väärtuse alusel organismis pigem kehavedelikesse või rasva sisaldavatesse kudedesse? Põhjenda. (1)

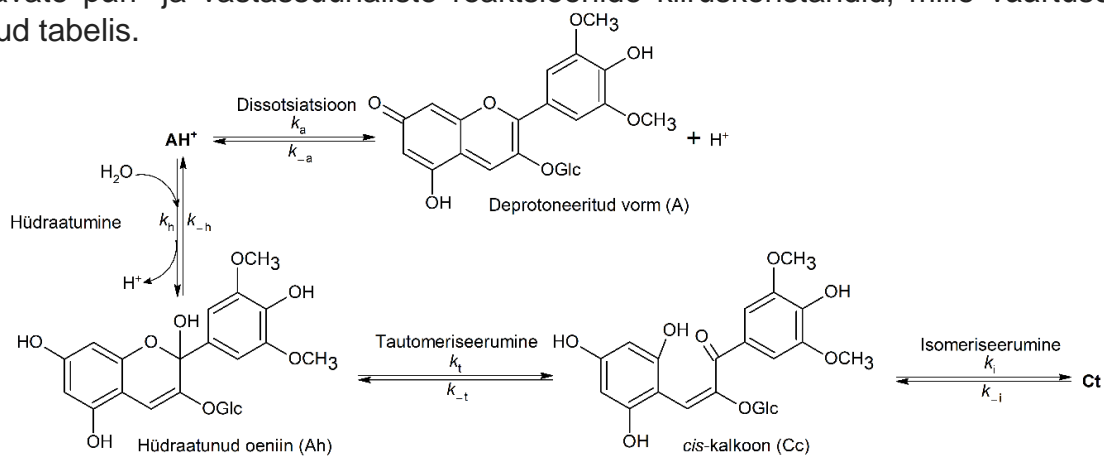
Ülesanne 6. Antotsüaniinid (20 p)

Järgnevad selgitused võivad olla abiks 6. ülesande lahendamisel:

- I Nurksulud [] tähistavad vastava osakese kontsentratsiooni lahuses, kus on saanud keemiline tasakaal (st osakeste kontsentratsioonid ajas ei muutu).
- II k_x ja k_{-x} tähistavad vastavalt päri- ja vastassuunaliste reaktsioonide kiiruskonstante.
- III Tasakaalukonstant (K) seob reaktsiooni kiiruskonstante ning reaktsioonis osalevate osakeste tasakaalulisi kontsentratsioone ning omab arvulist väärtust. Kuna antud ülesandes on kõik stöhhiomeetriselised koefitsiendid võrdsed ühega, võib lihtsustatult lugeda K võrdseks reaktsiooni produktide tasakaaluliste kontsentratsioonide korrutisega, mis on jagatud lähteainete tasakaaluliste kontsentratsioonide korrutisega. Üldiselt, reaktsiooni $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ tasakaalukonstant avaldub kujul $K_x = \frac{k_x}{k_{-x}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, kus $a-d$ on stöhhiomeetriselised koefitsiendid. NB! $[H_2O]$ ei arvestata K avaldistes, kui on tegu lahja lahusega. Antud ülesande seisukohast on kõik lahused lahjad.
- IV Massibilansi võrrand on kindla aine kõikide vormide kontsentratsioonide summa ning on võrdne selle aine analüütilise ehk algkontsentratsiooniga. Näiteks kui hape HA analüütilise kontsentratsiooniga c_0 dissotsieerub vees osaliselt osakesteks A^- ja H^+ , avaldub massibilansi võrrand happe jaoks kujul: $c_0 = [HA] + [A^-]$.
- V Definitsioonide kohaselt $pK_a = -\log(K_a)$ ning $pH = -\log([H^+])$. Analoogselt, $K_a = 10^{-pK_a}$ ning $[H^+] = 10^{-pH}$.

Osa 1. Antotsüaniinid on looduslikud värvained, mis vastavalt keskkonna pH-le võivad koos teiste looduslike ühenditega anda punast, lillat või sinist värvust. Nende hulka kuulub ka oeniin, mida leidub viinamarjades ning punases veinis. Antotsüaniinide vesilahuste keemiline tasakaal on keerulisem kui lihtne happe-aluse käsitlus, sest lisaks dissotsieerumisele toimuvad ka teised tasakaalulised reaktsioonid.

Alloleval skeemil on toodud oeniini vesilahuses eksisteerivate vormide struktuurid ning vastavate päri- ja vastassuunaliste reaktsioonide kiiruskonstandid, mille väärtused on toodud tabelis.



Dissotsiatsioon	Hüdraatumine	Tautomeriseerumine	Isomeriseerumine
$pK_a = 3,8$	$k_h = 0,12 \text{ s}^{-1}$	$k_t = 0,06 \text{ s}^{-1}$	$k_i = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
	$k_{-h} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-t} = 0,5 \text{ s}^{-1}$	$k_{-i} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

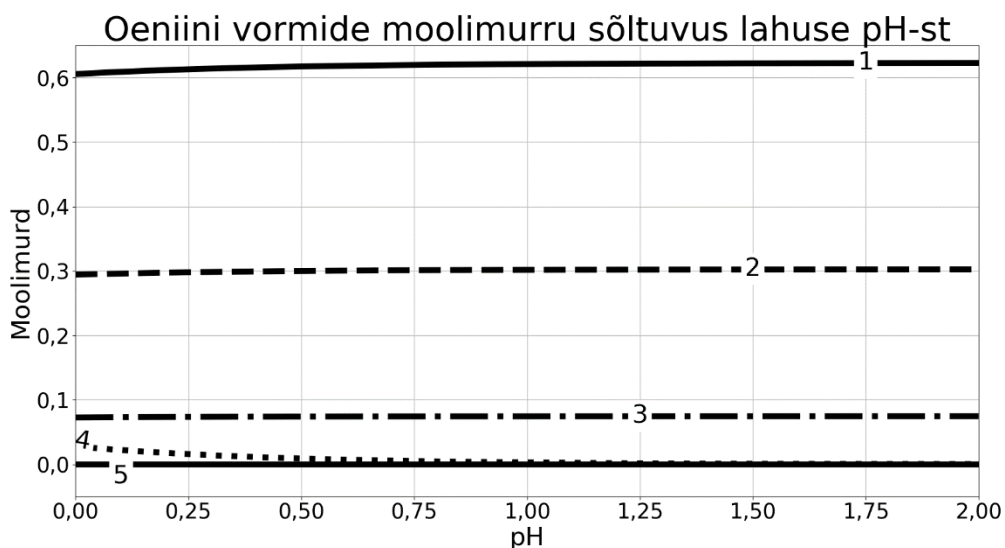
a) Joonista oeniini protoneeritud vormi (AH^+) ning *trans*-kalkooni (**Ct**) struktuurivalemid. (2)

Protoneeritud oeniini (AH^+) võib vaadelda Brønsted–Lowry happena, mis annab dissotsieerudes lahusesse vesinikioone.

b) Arvuta $[\text{AH}^+]$ kui $\text{pH} = 2,0$ ja $c_0(\text{oeniin}) = 2 \cdot 10^{-5}$ M. Eelda, et lahuses toimub ainult dissotsiatsioonireaktsioon. (2)

Eelmises punktis leitud $[\text{AH}^+]$ väärtus pole tegelikult eriti täpne, sest lisaks dissotsiatsioonile peab arvesse võtma ka teisi tasakaalulisi reaktsioone.

Joonisel on toodud oeniini erinevate vormide moolimurru sõltuvus lahuse pH väärtusest vahemikus 0 kuni 2. NB! Ühe vormi moolimurd (joon 5) on teistest mitme suurusjärgu võrra väiksem, kuid pole siiski võrdne nulliga!



c) Millistele oeniini vormidele (AH^+ , **A**, **Ah**, **Cc**, **Ct**) vastavad joonisel jooned 1–5? (2)

d) Kasutades oeniini massibilansi võrrandit ning tasakaalukonstantide avaldisi, tuleta võrrand tegeliku $[\text{AH}^+]$ arvutamiseks ning leia selle väärtus $\text{pH} = 2,0$ ja $c_0(\text{oeniin}) = 2 \cdot 10^{-5}$ M korral. NB! Hüdraatunud vormi tautomeriseerumisel ei osale H^+ . Vesinikiooni annab lahusesse oeniini protoneeritud vorm hüdraatumisel. (4)

Osa 2. Kukurbit[*N*]uriilid (lühendatult CB[*N*]) on makrotsükliid, mis meenutavad suuri õõnsaid rõngaid. Need koosnevad korduvatest struktuuriühikutest, mille arvu CB[*N*] tsükliis tähistab täisarv *N*. Kukurbit[*N*]uriile saab sünteesida vastava monomeeri ($M_1 = 142$ g/mol) ning metanaali reaktsioonil happelises keskkonnas, mille käigus ühendatakse monomeerid süsiniksildadega ($-\text{CH}_2-$).

