

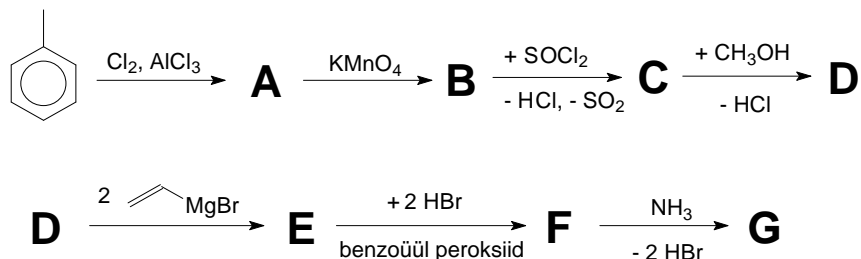
2012/2013 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

11. klass

- Milline element moodustab iseendaga ja oma vasaku ning parema naabriga perioodilisustabelis ühendeid, kus esineb kümnes erinevas oksüdatsiooniastmes?
 - Kirjutage vastavate ainete struktuurvalemid ja nimed. Ainetes võivad olla esindatud kõigi kolme elemendi aatomid. (9)

- Haloperidool on tuntud ravim psüühikahäirete ravis. Seda kasutatakse ka narkootikumide võõrutusravis.

Selle aine sünteesi ühte lähteainet saadakse järgmise skeemi alusel:



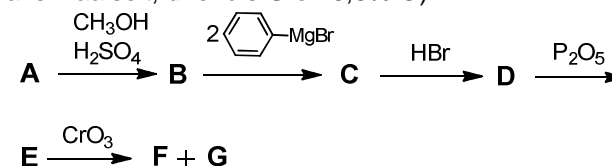
Selle skeemi lahendamiseks on antud alljärgnevalt rida vihjeid:

- $^1\text{H-NMR}$ andmed aine **A** jaoks: s(3H) $\delta = 2.35$ ppm, d(2H) 6.95 ppm, d(2H) 7.2 ppm.
 - B** brutovalem on $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$.
 - D** elemendiline koostis on: $M = 170,5$; 56,3% C, 4,11% H, 20,8% Cl, ülejäänud on O.
 - etapp **D – E**: Grignardi reaktsioon 2 mol etenüülmagneesiumbromiidiga
 - etapp **E – F**: 2 mooli HBr liitumine anti-Markovnikov'i järgi
 - F** brutovalem: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{ClO}$
 - etapp **F – G**: tsükliatsioon NH_3 -ga, mis annab piperidiini derivaadi.
- Kirjutage **A-G** struktuurvalemid.
 - Miks kasutatakse etapis **E-F** bensoüülperoksiidi?
 - Joonistage produkti struktuurvalem, mis oleks tekkinud etapis **E-F** ilma bensoüülperoksiidita.
 - Milliste omadustega peab olema etapis **D – E** kasutatav lahusti? (8)
1920. aastatel võeti insener Thomas Midgely eestvedamisel bensiini oktaaniarvu tõstmiseks kasutusele ühend **A** ($M = 323,4$ g/mol, sisaldab 64,1% elementi **X**, 29,7% elementi **Y** ja 6,2% elementi **Z**). Ühendi **A** mürgisus põhjustas arvukalt haigestumise- ja surmajuhtumeid sellega kokku puutunud tööliste seas, ent aine ohtlikkust üritati varjata. Kuna aine **A** kasutamine viis ülemaailmse neurotoksilise elemendi **X** reostuseni ning

ühtlasi mürgitas ka autode katalüütilisi konverteereid, on **A** kasutamine kütustes alates 20. sajandi lõpust keelatud. Aine **A** tööstuslikuks sünteesiks kasutatakse kolme elementi sisaldavat ainet **B** (37,2% **Y** ja 7,8% **Z**) ning metalli **X** sulamit naatriumiga, kusjuures kõrvalproduktidena eralduvad metalliline **X** ning Na-sool. Laboratoorselt on ühendit **A** võimalik valmistada ühendi **B** reaktsioonil Mg ja metalliga **X** dietüleertris. Kõrge temperatuuri mõjul aine **A** laguneb. Esimese lagunemise etapi järel tekivad radikaalid **C** ja **D**. Edasistel reaktsioonidel **C** laguneb ja annab mitmete etappide järel metalli **X**. Arvatakse, et metalli oksüdeerumisel moodustunud oksiid **E** põhjustab kütuse plahvatuskindluse kasvu, reageerides mõnede põlemises osalevate radikaalidega. **E** reageerib radikaaliga **F** (3,1% **Z**), andes ühendi **G** ja radikaali **H** (5,9% **Z**). **H** liitumisel oksiidiga **E** tekib ühend **I**, mis omakorda **H** radikaaliga reageerides moodustab **G** ja vesi. **G** redutseerimisel tekib uuesti ühend **E**.

- Kirjutage elementide **X**, **Y** ja **Z** sümbolid ning ainete **A – I** valemid.
- Kirjutage järgnevate reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid: i) $\text{NaX} + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{X} + \dots$; ii) $\text{B} + \text{X} + \text{Mg} \rightarrow \text{A} + \dots$; iii) $\text{A} \rightarrow \text{C} + \text{D}$; iv) $\text{E} + \text{F} \rightarrow \text{G} + \text{H}$; v) $\text{H} + \text{E} \rightarrow \text{I}$; vi) $\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{G}$
- Kaks **D** molekuli võivad omavahel reageerides anda kahe erineva reaktsiooni kaudu stabiilseidprodukte. Kirjutage nende võimalike reaktsioonide võrrandid.
- Thomas Midgley teine oluline avastus, mis seisnes uut tüüpi ühendite kasutuselevõtus külmutusseadmetes, põhjustas samuti ulatusliku keskkonnaprobleemi atmosfääris. Milliste ühenditega oli tegu? (10)

- Paaris ja paaritu C-aatomite arvuga karboksüülhapete looduslik kättesaadavus ei ole võrdne. Näiteks kaprüülhapet (**C8**) saab kookoseõlist, aga ühe süsiniku võrra lühema ahelaga hapet nii palju looduses ei leidu. Selle sünteesiks saab kasutada Barbier-Wieland'i alifaatsete hapete degradatsiooni meetodit, mis on näidatud skeemil. Hargnemata ahelaga hape **F** sisaldab 24,6% O. CrO_3 põhjustab kordse sideme oksüdatiivse lõhestumise (mõlemas ühendis **F** ja **G** süsiniku oksüdatsiooniaste kasvab maksimaalselt, ühendis **G** on 8,8% O).



- Leidke ühendi **F** struktuur.
 - Kirjutage i) ühendite **A-G** struktuurvalemid ja ii) ühendite **A**, **D**, **F** ja **G** süstemaatilised nimetused. (12)
- Ühed tähtsamad metallorgaanilised ühendid on Grignardi reagentid, mille üldvalem on R-Mg-X (tegelik struktuur on keerulisem). Nimetus tuleneb

reagendi avastaja nimest. Victor Grignard (1871-1935) oli prantsuse keemik, kes sai selliste magneesiumorgaaniliste reagentide avastamise eest 1912. aastal Nobeli preemia. Grignardi reagentide tegemisel peab olema väga tähelepanelik, kuna reagent ise on päris tugev alus ja seetõttu valmistatakse see vahetult enne tema kasutamist ning sageli viiakse järgnev reaktsioon läbi samas kolvis, kus ta sünteesiti.

- a) **i)** Kirjutage reaktsioonivõrrand $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ saamiseks. **ii)** Kas reaktsiooni peaks läbi viima inertses keskkonnas? Põhjendage.
- b) Grignardi reagentid reageerivad hästi karbonüülsete süsinikega. Kirjutage välja atsetooni karbonüülsele süsinikule liitumise reaktsiooni mehhanism $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ näitel.
- c) Mida on vaja reaktsioonisegule lisada, et saada kätte stabiilne lõppsaadus? Mis juhtuks siis, kui viimane samm teha kohe pärast Grignardi reagenti tekkimist? (Kirjutage reaktsioonivõrrand)
- d) Milline produkt tekiks, kui kuivale jääle lisada antud Grignardi reagenti lahust? **(10)**

6. a) 0,247 grammi puhta alkaani põlemisel tekkinud gaasid juhiti 100 mL 5%-lisse $\text{Ba}(\text{OH})_2$ lahusesse. Tekkinud valge sade filtreeriti ja kuivatati ning selle massiks mõõdeti 3,356 grammi.

b) Kolme järjestikuse süsinike arvuga gaasilise alkeeni (s.t. süsinike arv erineb ühe võrra) ekvimolaarse segu põlemisel tekkinud CO_2 ruumala oli kolm korda suurem esialgsest gaaside segu ruumalast. i) Millised alkeenid olid segus? ii) Leia segu massiprotsendiline koostis. **(11)**