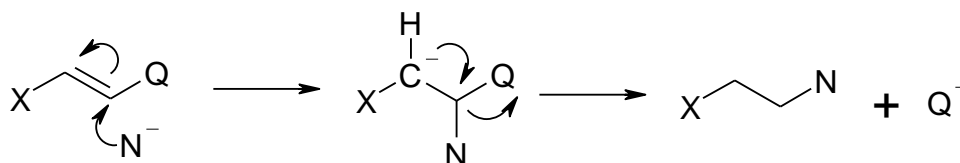


Treeningülesanded

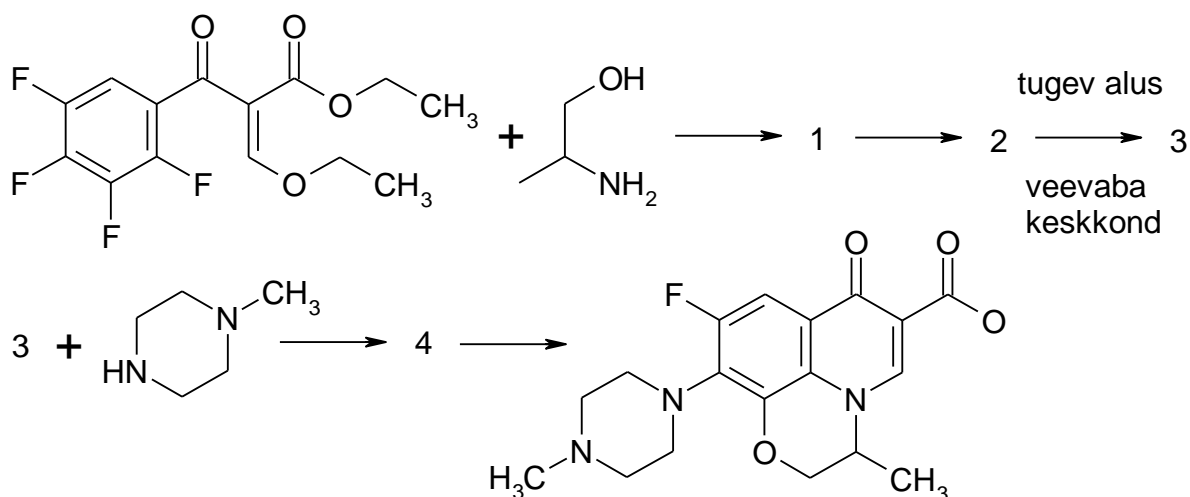
RKO rühmale (2008/2009 õ.-a, I komplekt)

Ülesanne 1.

Nukleofiilne asendus on reaktsioon, mis toimub läbi toodud mehhanismi:



Mehhanismiskeemis tähistab **X** vaheühendi laengut stabiliseerivat molekulrühma, **N** – nukleofiili ja **Q** – lahkuvat aniooni. Joonistage ühendite 1–4 struktuurivalemid tuntud antibiootikumi sünteesi skeemist.



Tõmmake iga nukleofiilse asenduse korral ring ümber osadele **Q**, **X** ja **N** ning selgitage, kuidas **Q** vaheoleku laenguid stabiliseerib.

Ülesanne 2.

Normaalse elutegevuse säilitamiseks on väga oluline inimese vere pH püsivus. Hingamisega kaasnevad protsessid võivad muuta vere pH väärtust. Vere koostisesse kuulub karbonaatpuhver, mis koosneb lahustunud süsihappegaasist ja vesinikkarbonaatioonist, tagades oma puhverdusvõimega ja süsinikdioksiidi taseme reguleerimise kaudu vere happe–leelistasakaalu püsivuse hingamisel.

- a) Teades, et bikarbonaatpuhvri komponentide kogukontsentratsioon veres on 25 mM, ja süsihappe esimese astme dissotsiatsioonikonstandi negatiivne logaritm $pK_a = 6,10$, arvutage puhvri komponentide kontsentratsioonid vere füsioloogilise pH = 7,40 juures.

- b) Milliseks kujuneb vere pH, kui liitrisse verre lisandub elutegevuse tulemusena 14 mmol vesinikioone? Bikarbonaatpuhver toimib avatud puhversüsteemina, seega CO₂ kontsentratsioon veres happe lisamisel ei muutu.
- c) Milline ruumala süsihappegaasi viidi organismist välja punktis b) kirjeldatud näites (kehatemperatuur 37°C, õhurõhk 1 atm) vere ühe dm³ kohta.
- d) Põhjendage, kuidas muutub vere pH, kui inimene tahtlikult oma hingamissagedust tõstab.

Ülesanne 3.

Tundmatu punakaspruuni värvusega ühend **A** sisaldab 34,0% elementi **X**. Kokkupuutel veega eraldab **A** mürgist värvitut gaasi **B**, mis sisaldab elementi **X**, ja moodustub vähelahustuv hüdroksiid **C**. Gaas **B** süttib õhus iseeneslikult ja selle põlemisel moodustub oksiid **D**. Gaasi **B** toimel eraldub hästilahustuva soola **E** lahusest metall **F** ja lahus muutub happeliseks. 1,00 g soola **E** sisaldav lahus annab liias võetud soola **G** lahusega 1,11 g sadet **H**. On teada, et **G** annab kahvatuvioletse leekreaktsiooni ning on tugeva binaarse happe sool. Aine **I** on analoogiline ühendiga **A**, kuid element **X** on selles asendatud elemendiga **Y**. Elemendi **Y** sisaldus ühendis **I** on 18,9%, seejuures kuuluvad **X** ja **Y** perioodilisussüsteemi samasse peaarühma. Aine **I** reaktsioonil veega moodustub gaas **J**. Gaasi **J** kontsentreeritud vesilahus lahustab sademe **H**.

- a) Identifitseerige ained **A–J** ja elemendid **X** ning **Y**.
- b) Kasutades VSEPR teooriat, hinnake molekulide **B** ja **J** kuju. Kas sidemetevahelised nurgad on suuremad ühendis **B** või ühendis **J**?

Ülesanne 4.

Aine omadused sõltuvad suurel määral selle osakeste mõõtmetest. Vasel on tahktsentreeritud kuubiline kristallivõre ja vaseatomi metalliline raadius on 128 pm.

- a) Arvutage vase kristalli võrekonstant.
- b) Arvutage vase tihedus.

Hõbeda metalliline raadius on 144 pm.

- c) Valige õige väide:
 - 1) Kulla metalliline raadius on tänu lantanoidsele kontraktsioonile hõbeda metallilisest raadiusest oluliselt väiksem.
 - 2) Kulla metalliline raadius on hõbeda metallilise raadiusega ligikaudu võrdne tänu relativistlikele efektidele ja lantanoidsele kontraktsioonile.
 - 3) Kulla metalliline raadius on märkimisväärselt hõbeda metallilisest raadiusest suurem, sest rühmas ülevalt alla liikudes kasvab elektronkihtide arv.

Kullal ja hõbedal on sama kristallivõre tüüp. Hõbeda tihedus on 10,5 g/cm³.

- d) Kas selles ülesandes esitatud andmetest piisab kulla tiheduse hindamiseks? Jaatava vastuse korral arvutage ligikaudne kulla tihedus.

Ülesanne 5.

Võrreldes erinevate isotoopide suhtelisi sisaldusi, võib hinnata universumi ja päikesesüsteemi vahust.

- a) Oletades, et ^{187}Os (levimus $0,35 \cdot 10^{-10}$) on moodustanud ainult ^{187}Re (levimus $1,06 \cdot 10^{-10}$, $T_{1/2} = 4,35 \cdot 10^{10}$ aastat) lagunemise tulemusena, hinnake universumi vanus.

^{187}Os kogus pidevalt kasvab ^{187}Re lagunemisega, kuid ^{188}Os kogus päikesesüsteemis on selle moodustamise ajast konstantne. Meteoriitide analüüsi andmetel suhteline sisaldus võrdub:

	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Proov 1	0,929	0,169
Proov 2	0,320	0,121

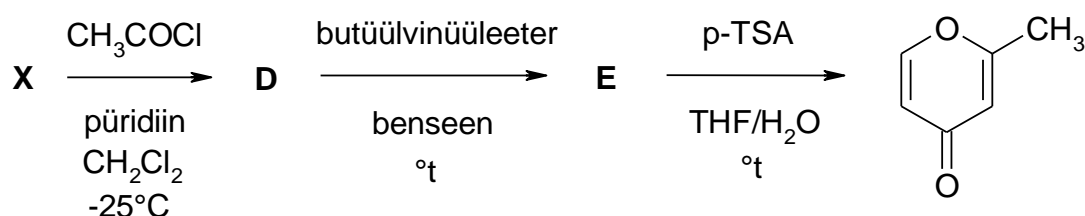
- b) Kasutades $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ ja $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ suhtelisi sisaldusi, arvutage päikesesüsteemi vanus.

Ülesanne 6.

Orgaaniline aine **X** ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$) tekib aine **A** reaktsioonil ainega **B** äädikhappe anhütriidid väävelhappe juuresolekul. **A** on dihape, mille kuumutamisel tetrafosfordekaoksiidiga vaakumis eraldub ärritav gaas **C**, mis on stabiilne madalamatel temperatuuridel, kuid toatemperatuuril polümeriseerub. **C** molaarmass on 68,03 g/mol. Aine **B** on laialdaselt kasutatav lahusti, mida saadakse kumeeni (2-fenüülpropaani) oksüdeerimisel hapnikuga radikaalilise initsiaatori juuresolekul. Ühend **X** on ebaharilik orgaaniline hape, mis loovutab kergesti ühe prootoni, jäädes tugevuselt veidi alla äädikhappele. Spektroskoopilisi meetodeid kasutamata on ühendi **X** struktuuri raske identifitseerida, mistõttu eksis sellega ka ühendi avastaja. DMSO- d_6 s lahustatud aine **X** ^{13}C TMR spektris on neli piiki (163,97, 105,73, 36,57 ja 26,94 p.p.m.). Aine H-TMR spekter näitab kahte vahetuvat prootonit D_2O -ga segamisel.

- Kirjutage ühendite **A**, **B** ja **C** valemid.
- Kirjutage ühendi **X** struktuurvalem ja identifitseerige ^{13}C TMR spektri piikidele vastavad süsinikud.
- Identifitseerige ühendi **X** aniooni struktuurvalem.

Asendatud γ -püroonid leiavad rakendust orgaanilises sünteesis. Nende saamiseks võib lähtuda ainest **X**. 2-metüül-4-*H*-püraan-4-ooni saadakse järgmise skeemi alusel:



Arvatakse, et **E** ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5$) moodustub keteenist vaheühendi **Y** kaudu.

- Identifitseerige ainete **D** ja **E** ning vaheühendi **Y** struktuurvalemid, kui on teada, et **Y** moodustub ainest **D** aine **B** eraldumisega.