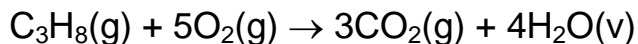


Valikvõistluse ülesanded

17. aprill 2002, Tartu

Ülesanne 1. Propaaniga töötavas kütuselemendis toimub katalüsaatorelektroodidel kütuse täielik oksüdatsioon temperatuuril 100 °C. Summaarselt kulgeb elemendis reaktsioon vastavalt võrrandile



a) Koostage anood- ja katoodreaktsioonide võrrandid.

b) Arvutage elemendis toimuva keemilise reaktsiooni termodünaamilised karakteristikud: ΔS° ja ΔG° .

c) Leidke elemendi elektromotoorjõud E ja selle temperatuuritegur $\Delta E/\Delta T$.

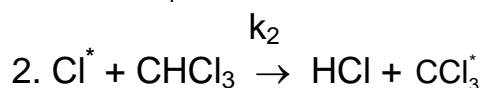
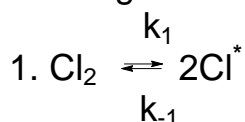
d) Koostage elemendi energiabilansi ΔH° võrrand, näidates selles energiavaru, mida saab muuta elektrienergiaks, ja varu, mis igal juhul läheb soojuseks.

On antud standardentroopiad ja tekkereaktsiooni Gibbsi energiad:

| | S° (J/K·mol) | ΔG_f° (kJ/mol) |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ | 290,6 | 5,1 |
| $\text{O}_2(\text{g})$ | 212,8 | 0 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ | 84,0 | -225,1 |
| $\text{CO}_2(\text{g})$ | 222,3 | -394,6 |

$$F = 96\,485 \text{ A}\cdot\text{s/mol}$$

Ülesanne 2. On kindlaks tehtud, et gaasifaasiline reaktsioon kloori ja kloroformi vahel kulgeb mitmes staadiumis.



Limiteerivaks loetakse staadium 2.

a) Koostage summaarne reaktsioonivõrrand.

b) Tuletage esitatud mehhanismi alusel CCl_4 tekkereaktsiooni kineetiline võrrand.

c) Arvutage aktivatsioonienergia, kui on teada, et reaktsiooni kiirus neljakordistub temperatuuride vahemikus 70 – 90 °C.

$$R = 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

Ülesanne 3. On antud eksperimentaalselt leitud energeetilised karakteristikud järgmiste reaktsioonide jaoks:



Lähtudes antud andmetest

a) arvutage, milline on kloriid-iooni dissotsiatsiooni energia (eV)?

b) arvutage Cl_2^+ osakese dissotsiatsiooni energiat (eV).

c) ennustage võimalikud suunad Cl_2^{2+} osakese dissotsiatsiooniks. Milline protsess on eelistatud? Vastust põhjendage arvutustega.

d) Ennustage, milline sideme katkemine on iseloomulik kloori molekuli jaoks: kas homolüütiline (moodustub kaks radikaali) või heterolüütiline (moodustub ionide paar)? Vastust põhjendage arvutustega.

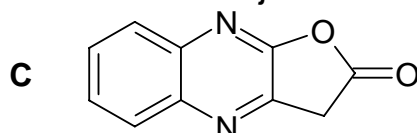
Ülesanne 4.

Etüülatsetaadile lisatakse 1 ekv NaNH_2 ja seejärel 1 ekv. oblikhappe dietüülestrit (EtOOC-COOEt). Põhiproduktina tekib aine **A** $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$.

a). i) Määrake ühendi **A** struktuurvalem;

ii). mis on selles kondensatsiooni reaktsioonis karbonüül- ja metüleenkomponendiks?

Kuumutamisel reageerib ühend **A** benseen-1,2-diamiiniga. See reaktsioon toimub kahes staadiumis. Tulemusena tekivad etanool ja aine **B** $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, millel on päris mitu tautomeerset vormi. Tänu sellele on ühend **B** väga reaktsioonivõimeline. Seejuures erinevad tautomeerid annavad erinevaid reaktsioone. Kõrgel temperatuuril toimub sisemolekulaarne ümberesterifikatsioon ning ainst **B** tekib kolmetsükline ühend **C** ja etanool:



b) i) Määrake aine **B** kolme tautomeerse vormi struktuurvalemid;

ii) missugune tautomeerne vorm osaleb selles reaktsioonis?

Suurema osakaaluga tautomeerset vormi võib kindlaks teha spektroskoopiliste uuringute abil. Ühendi **B** ^1H NMR spektri osa 0-5.6 ppm sisaldab järgmisi signaale: 1.10, triplett (3H), 4.15, kvartett (2H), 5.55, singlett (1H). IR spektris esinevad tugevad neeldumised 1685 ja 1643 cm^{-1} .

c) i) Määrake ühendi **B** kõrgema osakaaluga tautomeerse vormi struktuurvalem;

ii) identifitseerige NMR ja IR spektrite signaalid.

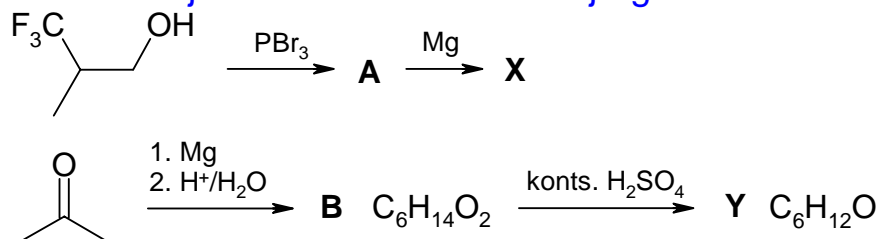
Arvestage, et allpool toodud reaktsioonid toimuvad üle kõrgema osakaaluga tautomeerse vormi. Ühend **B** redutseeriti vesinikuga Pd/C katalüsaatori juuresolekul ning saadi ühend **D** (IR spektris neeldumised 1705 ja 1670 cm^{-1}). Ühend **D** keedetati LiAlH_4 -ga, sellejuures tekkis esialgu ühend **E** ning seejärel aeglaselt ühend **F**. Kuumutamisel reageeris ühend **F** kontsentreeritud

vesinikbromiidhappega, moodustades ühendit **G**, mis kaaliumkarbonaadiga töötlemisel andis ühendi **H**. Selle ^1H NMR spektris on järgmised signaalid: 2.06, multipllett (2H), 3.12, multipllett, (4H), 3.87, multipllett, (1H), 4.15, singlett, (1H), 6.8-7.5, multipllett, (4H).

- d) i)** Määrake ühendite **D**, **E**, **F**, **G** ja **H** struktuurvalemid;
ii) identifitseerige ühendi **H** ^1H NMR spekter.

Ülesanne 5.

Ühendid **X** ja **Y** sünteesiti vastavalt järgmisele skeemile:



Ühendi **Y** ^1H NMR spekter koosneb kahest singletist: 1.15 ja 1.95 ppm, mille intensiivsuste suhe on 3:1.

- a) i)** Määrake ühendite **A**, **B**, **X**, **Y** struktuurvalemid;
ii) identifitseerige ^1H NMR spektri signaalid;
iii) kirjutage ühendi **Y** tekkimise mehhanism
b) Määrake selle ühendi struktuurvalem, mis tekib atsetooni ja ühendi **X** vahelises reaktsioonis peaaegu ainsana produktina (pärast reaktsiooni segu töötlemist veega).

Ühendi **Y** ja NaBH_4 vahelises reaktsioonis moodustub ühend **C**. Mineraalhapete toimel annab ühend **C** ümbergruppemise, mille tulemusena tekib põhiproduktina ühend **D**. Ühendi **D** osonolüüsi ainsaks produktiks on atsetoon.

- c) i)** Määrake ühendite **C** ja **D** struktuurvalemid;
ii) kirjutage ühendi **D** tekkimise mehhanism.


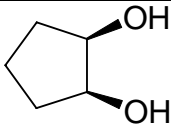
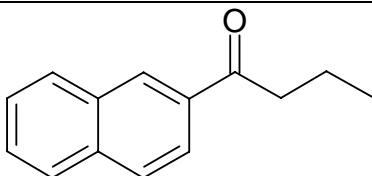
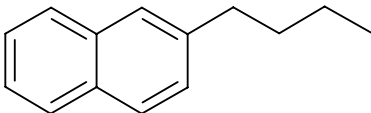
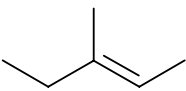
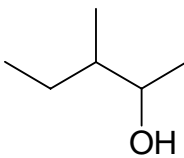
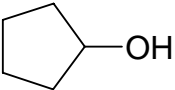
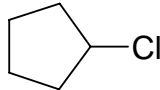
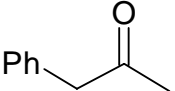
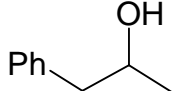
Ühendite **X** ja **Y** vahelises reaktsioonis (pärast reaktsioonisegu töötlemist veega) tekkis viis orgaanilist ainet **C**, **E**, **F**, **G** ja **H**. Neid õnnestus eraldada ja analüüsida. NMR näitas, et ainult ühendid **E**, **F** ja **G** sisaldavad fluori. Seejuures on ühend **E** kergesti lenduv vedelik ning **G** on gaas. Ühendi **G** ^1H NMR spekter (dekaplitud ehk lahtisidestatud ^{19}F fluori järgi) sisaldab ühte dupletti (1.2 ppm) ja ühte septetti (2.4 ppm), intensiivsuste suhe on 1:6. Ühendi **F** kuumutamisel happega tekkis ühend **I**, mille osonolüüsil ja järgneval töötlemisel dimetüülsulfiidiga tekkisid ühendid **Y** ja **J**. Ühendi **H** kergel kuumutamisel tekkis ühend **K**. Selle osonolüüsil ja järgneval töötlemisel dimetüülsulfiidiga tekkisid ühendid **Y** ja **L**. Ühendi **L** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) ^1H NMR spekter koosneb kahest singletist: 1.3 ja 9.5 ppm, mille intensiivsuste suhe on 9:1.

- d)** Määrake ühendite **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L** struktuurvalemid.
e) i) Mis reaktsiooni tulemusena tekkis ühend **C** ?;
ii) kirjutage ühendi **H** tekkimise mehhanism;
iii) seletage, miks punktis **b)** mainitud reaktsioonis tekib praktiliselt üks produkt, aga ühendite **X** ja **Y** vahelises reaktsioonis tekib neid mitu.
f). Millele vastab signaal 9.5 ppm ühendi **L** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) ^1H NMR spektris?

g). Missuguseid signaale ja mis intensiivsuste suhtega sisaldab ühendi $F^{13}F$ spekter (1H ja ^{13}C järgi dekaplitud ehk lahtisidestatud), kui lähtealkohol oli ratseemiline. Miks?

Ülesanne 6.

Määrake reagentid ja tingimused, et ühe staadiumiga sünteesida allpool toodud ained vastavatest lähteainetest:

| Lähteaine | Produkt |
|---|--|
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

7. Soforoos (sophorose) on disahhariid, mida saab eraldada jaapani soforast (*Sophora japonica* L. Leguminosae). Tema hüdrolyüs β -glükosidaasi toimeil annab ainult D-glükoosi. Tollensi reaktiiviga annab soforoos hõbepeegli reaktsiooni. Soforoosi töötlemine naatriumhüdriidi ja dimetüülsulfaadiga (permetüleerimine) koos järgneva töötlemisega HCl-ga annab kaks ühendit: 3,4,6-tri-O-metüül-D-glükoosi ja 2,3,4,6-tetra-O-metüül-D-glükoosi.

a) Andke soforoosile keemiline nimetus.

b) Kirjutage välja soforoosi molekuli struktuur Haworthi vormis.

c) Kirjutage ühendi valem, mis tekib soforoosi hüdrogeenimisel.