

Valikvõistlus

3. aprill 2018. a., Tartu

Ülesanne 1. (8 p) Teadur soovib läbi viia aldoolkondensatsiooni reaktsiooni atsetooniga. Tal on selle läbi viimiseks valida kahe aluse vahel: LiNH_2 ja NaOCH_3 .

a) Kirjutage aldoolkondensatsiooni mehhanism kasutades aluseid.

On teada, et kui kasutada alusena hüdroksiidi ja selle kontsentratsioon on väike, siis on kiirust piiravaks staadiumiks esimene deprotonerimissamm. Juhul kui hüdroksiidi kontsentratsiooni suurendada muutub kiirust piiravaks sammuks teine samm – enolaatiooni liitumine atsetooniga.

b) Avaldage näiline reaktsiooni kiiruse võrrand lähteainetest lähtuvalt (hüdroksiid $[\text{OH}^-]$ ja atsetoon [Ace]) **i)** madala aluse kontsentratsiooni korral ja **ii)** suure aluse kontsentratsiooni korral. Kasutage tähistustena K_i (i -nda sammu tasakaalukonstant), k_i (i -nda sammu pörsuunaline kiiruskonstant), kus muudate i -väärtusi.

i)

ii)

c) Kumma alusega läheb reaktsioon kiiremini, kui lisada sama palju alust? Eeldage, et kiirust piiravaks sammuks on atsetooni ja selle aniooni vaheline reaktsioon. Põhjendage arvutustega.

Ülesanne 2. (6 p) Vesinikasiid (HN_3) on kummalise struktuuri ja keemiliste omadustega molekul.

a) Joonistage vesinikasiidi kaks Lewisi struktuuri, kus elektronid on tähistatud punktidenä.

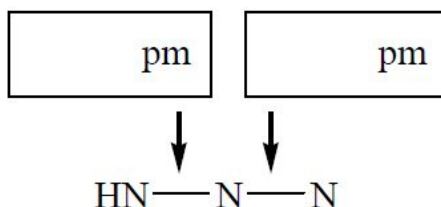
1. struktuur	2. struktuur
H–N–N nurk: _____°	H–N–N nurk: _____°

b) Eeltoodud küsimuses märkisite ära teoreetilise nurga H–N–N sidemes. Hinnake nende väärtuste põhjal, mis on tegelik HN_3 molekuli nurk.

_____°

c) N–N sidemed ei ole pikad. Märkige alltoodud kahele sidemele sobiv pikkus (113 või 124 pm).

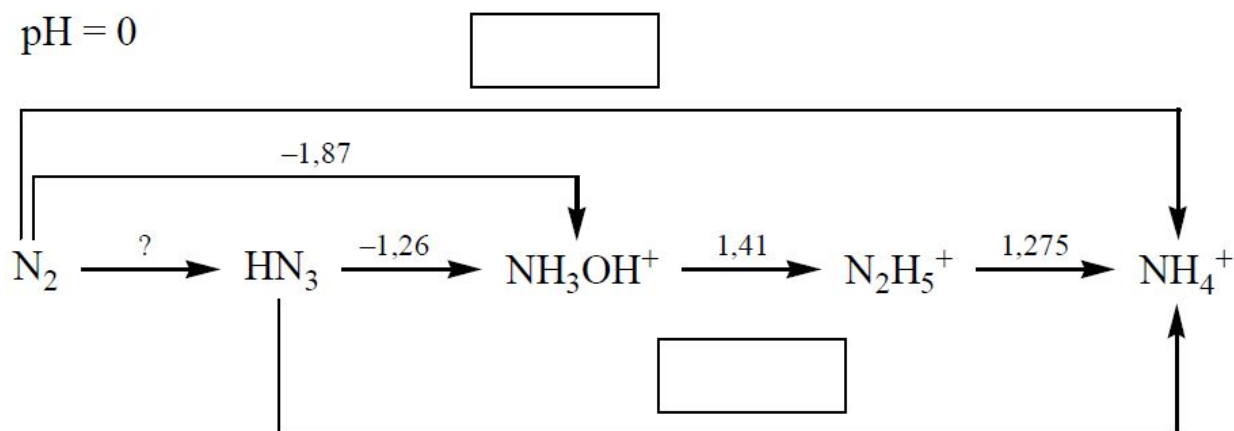
d) Redoksreaktsioonides käitub vesinikasiid omapäraselt. Arvutage alltoodud Latimeri diagrammi



jaoks kaks puuduvat potentsiaali ja märkige need vastavatesse kastidesse joonisel.

Arvutused:

pH = 0



e) Arvutage järgmise poolreaktsiooni potentsiaal (E°): $3N_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HN_3$

$E^\circ(N_2/HN_3) = \text{___} \text{ V}$

f) Võrrelge punktis e) arvatud väärtust järgmiste potentsiaalidega:

$E^\circ(Li^+/Li) = -3,04 \text{ V}$

$E^\circ(Na^+/Na) = -2,71 \text{ V}$

$E^\circ(K^+/K) = -2,92 \text{ V}$

Millised on HN_3 redutseerivad omadused võrreldes leelismetallidega?

g) HN_3 võib käituda tugeva oksüdeerijana (peaaegu sama tugevana kui peroksüdisulfaatioon ($S_2O_8^{2-}$), millel on $E^\circ = 2,01 \text{ V}$): $HN_3 + 3H^+ + 2e^- \rightarrow N_2 + NH_4^+$

Arvutage toodud poolreaktsiooni potentsiaal.

$E^\circ(HN_3/NH_4^+, N_2) = \text{___} \text{ V}$

h) Kirjutage punktis g) toodud reaktsiooni arvesse võttes vesinikasiidi vesilahuse reaktsioon metallilise vasega.

i) Ülesande lõpetuseks üks pärl – sarnaselt kuningveele lahustab HN_3 ja HCl segu väärismetalle. Kirjutage kulla täieliku lahustumise reaktsioonivõrrand ($\text{pH} = 0$ juures), kui $E^\circ([\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}) = 1,00 \text{ V}$.

--

Ülesanne 3. (9 p) Süsivesiniku **A** küllastamatuse aste on 5 ja tal on benseenituum. NMR spektri analüüsil selgus, et **A**-l on 12 vesinikku, millest 5 on seotud benseenituumaga ja struktuuris on 1 metüülrühm. UV spektri analüüsil selgus, et **A**-l on vähemalt 1 mitmekordne konjugeeritud side. UV kiirgusega kiiritades tekib **A** kahe isomeeri segu.

a) Joonistage tabelisse kõikide võimalike süsivesinike struktuurivalemid:

- mis sisaldavad 12 vesinikuaatomit, millest 5 on seotud benseenituumaga;
- mille küllastamatuse aste on 5;
- millel on vähemalt üks mitmekordne side (lisaks benseenituumale)

Geomeetriliste isomeeride paari korral joonistage ainult üks vorm ja märkige, millise isomeeriga (E või Z) on tegu. Märkige tabelisse vastavasse lahtrisse X, kui ühendil on 1 metüülrühm ja/või ta sisaldab konjugeeritud sidet.

b) Märgistage ühend **A** ja andke talle nimetus.

Struktuurivalem	Isomeer (E või Z)	Konjugeeritud side	Metüülrühm

Ülesanne 4. (7 p) Kineetiline isotoopefekt (KIE) on nähtus, mis on seotud reaktsiooni kiiruskonstandi muutumisega, kui ühe aatomi isotoop asendatakse teise isotoobiga. $KIE = k_1/k_2$, kus k_1 ja k_2 on reaktsiooni sama staadiumi kiiruskonstandid, vastavalt kergema ja raskema isotoobiga. Kui üldreaktsiooni kiirust limiteeriv staadium on $X-A$ sideme katkemine, võib KIE määrata ka produkti(de) tekkimise kiiruskonstandi kaudu. KIE abil saab tõestada, kas side Y aatomiga katkeb või mitte. Näiteks, reaktsiooni $CN^- + CH_3Br \rightarrow CH_3CN + Br^-$ mehhanismi väljaselgitamiseks võib määrata $KIE(^{12}C-^{12/13}C)$ või $KIE(^{12}C-^{79/81}Br)$. Mõlema väärtused on suuremad kui 1.

a) Joonistage ülaltoodud reaktsiooni mehhanism. Vaheproduktis määrake sidemed, mille katkemine määrab $KIE(^{12}C-^{12/13}C)$ ja $KIE(^{12}C-^{79/81}Br)$ väärtuse.

KIE hindamiseks kasutatakse harmoonilise ostsillaatori mudelit, mille järgi on võnkumise sagedus (ν):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

kus k on jõukonstant ja $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ on taandatud mass.

$$KIE = \frac{k_1}{k_2} \approx \exp\left(\frac{h(\nu_1 - \nu_2)N_A}{2RT}\right)$$

b) Tuvastage element **Z**, mille $KIE(^{12}\text{C}-^{m/m+2}\text{Z}) = 1,13$ ning $k = 1860 \text{ kg/m}^2$.

Arvutused:

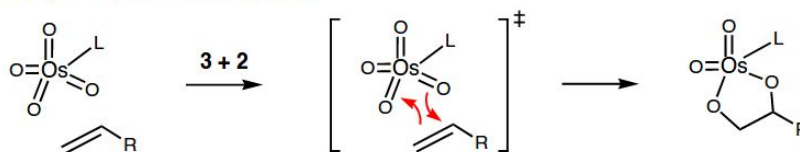
Element **Z**: _____

c) Arvutage kaheaatomilise molekuli $^{12}\text{C}^m\text{Z}$ võnkumise lainearv (cm^{-1}).

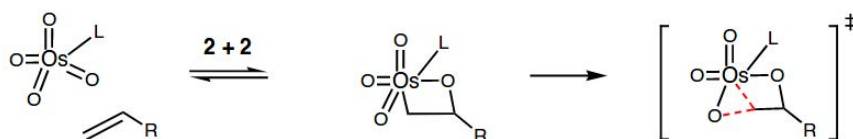
$\tilde{\nu} = \text{_____ cm}^{-1}$

Corey–Criegee ja Sharpless pakkusid alkeenide dehüdroksülatsiooni jaoks välja vastavalt 3+2 ning 2+2 mehhanismid. Leiti, et $\text{C}(\text{Me})_3\text{-CH}=\text{}^{13}\text{CH}_2$ ja $\text{C}(\text{Me})_3\text{-}^{13}\text{CH}=\text{CH}_2$ puhul $KIE(^{12}\text{C}-^{12/13}\text{C})$ on võrdsed.

Corey – Criegee Mechanism



Sharpless Mechanism



d) Põhjendage, millise mehhanismi (3+2 või 2+2) järgi kulgeb alkeenide dehüdroksülatsioon.

Ülesanne 5. (6 p) Kjeldahli meetodit kasutatakse toiduainete (nt piim) valgusisalduse määramiseks. Analüüsiks kaalutakse Kjeldahli kolbi (spetsiaalse kujuga kuumuskindel kolb) 15,00 g K_2SO_4 ja 1 ml $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lahust (0,05 g/ml H_2O). Lisatakse soojendatud ($38^\circ C$) kaalutud piimaproov $5 \pm 0,1$ ml. Seejärel lisatakse kolbi 25 ml kontsentreeritud H_2SO_4 ja kolbi kuumutatakse (temperatuurid kuni $380^\circ C$) kuni kolvis olev lahus muutub selgeks (võib olla õrnalt rohekas-sinakas). Kolvi sisu lastakse jahtuda.

a) Kirjutage mainitud reaktsioonide käigus tekkivad produktid (3 tk).

b) Millist rolli mängivad lisatud K_2SO_4 ja $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

Kolbi lisatakse 300 ml vett ja segatakse. Seejärel lisatakse kolbi ettevaatlikult, segunemist vältides, 75 ml 50% NaOH lahust. Koheselt ühendatakse kolb destillatsioonisüsteemiga. Destillatsioonisüsteem koosneb jahutist ja vastuvõtjast – 500 ml Erlenmeyeri kolb, millesse on mõõdetud 50 ml boorhappe (H_3BO_3) 4% lahust koos indikaatoriga (metüülpunane/bromokresoolroheline, pöörideala pH 4–5). Jahuti ots asetatakse boorhappe lahuse sisse. Destillatsioonikolvi sisu loksutatakse läbi.

c) Kirjutage analüüsi lõpptulemuse seisukohalt olulise reaktsiooni võrrand. Vihje: see toimub destillatsioonikolvis NaOH lahuse lisamisel.

Kolbi kuumutatakse (destilleeritakse) kuni destillatsiooni vastuvõtjasse on kogunenud vähemalt 150 ml destillaati. Vastuvõtja eemaldatakse destillatsioonisüsteemist ja selle sisu tiitritakse 0,1000 M HCl lahusega kuni roosa värvuse ilmumiseni.

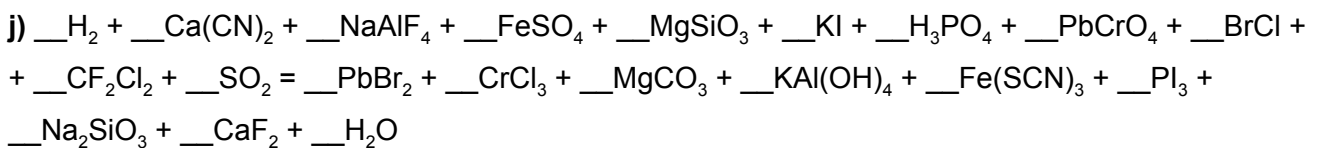
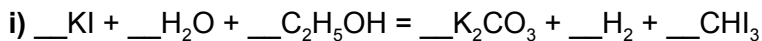
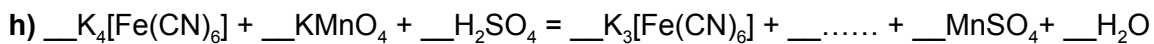
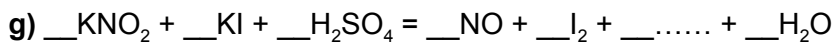
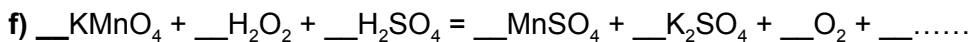
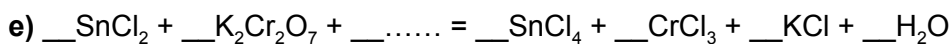
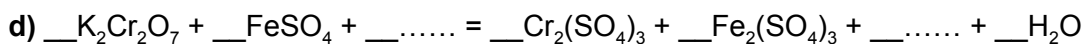
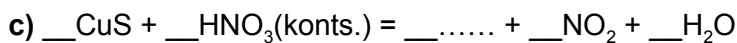
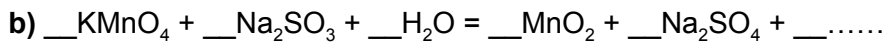
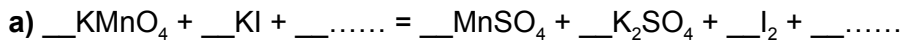
d) Kirjutage vastuvõtjas toimuva reaktsiooni võrrand.

e) Kirjutage tiitrimisreaktsiooni võrrand.

Ülalkirjeldatud Kjeldahli meetodil analüüsiti piimaproovi. Analüüsiks võeti 5,1525 g piima ja tiitrimisel kulus 26,50 ml HCl lahust. Proovi protsendilise valgusisalduse leidmiseks tuleb proovi protsentides väljendatud lämmastiku sisaldus korrutada piima korral teguriga 6,38.

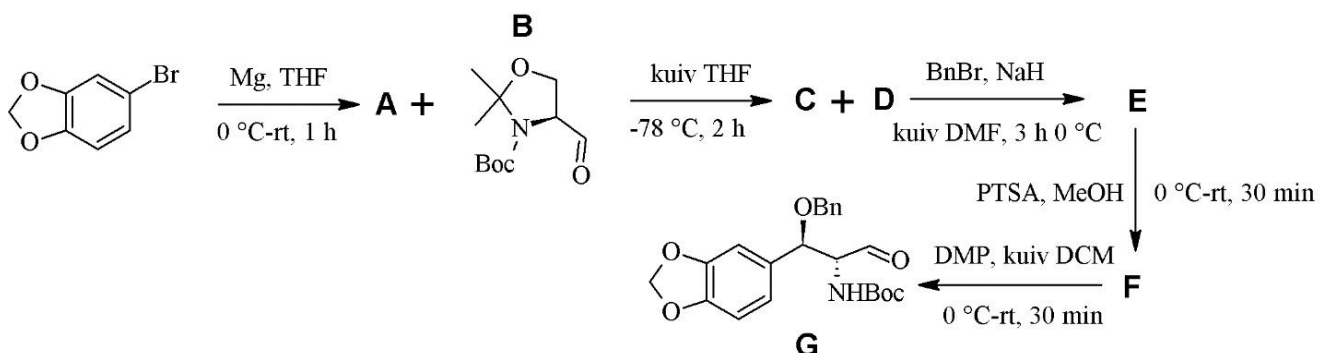
f) Arvutage piimaproovi valgusisaldus (%).

Ülesanne 6. (12 p) Tasakaalustage reaktsioonivõrrandid:

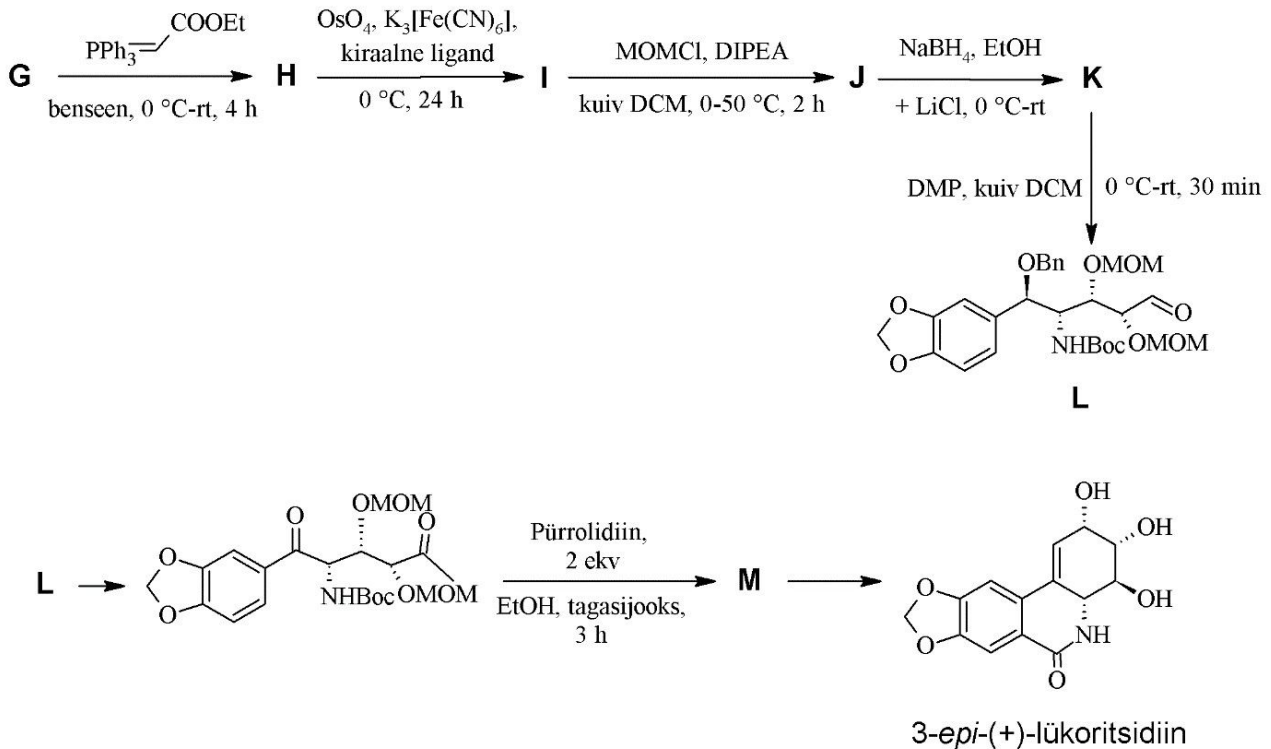


Ülesanne 7. (12 p) Alkaloidi süntees

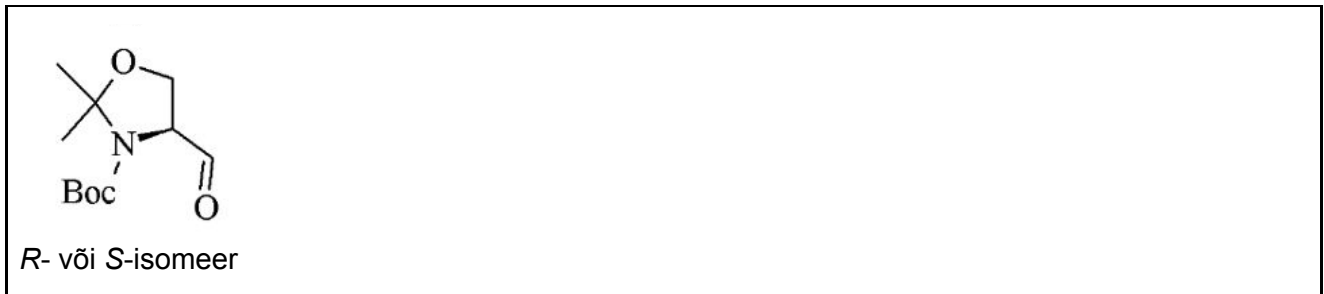
Amarüllilised alkaloidid (mida leidub näiteks nartsissides) on üles näidanud tugevat kasvajate- ja viirusvastast toimet. Seetõttu on analoogilise struktuuriga ühendite süntees huvipakkuv. Loodusliku ühendi (+)-lükoritsidiini stereoisomeer 3-*epi*-(+)-lükoritsidiin sünteesiti esmakordselt 2015. aastal. Selle stereoisomeeri sünteesiks valmistati kõigepealt ühend **G**. **C** ja **D** on stereoisomeerid, kusjuures **D** on reaktsiooni põhiline saadus, mida kasutatakse edasises sünteesis. PTSA tähistab *p*-tolueensulfoonhapet ja DMP on Dess–Martini perjodinaan, mis käitub oksüdeerijana. Boc tähistab lämmastiku kaitserühma.



Ühendist **G** valmistatakse viie etapiga ühend **L**. DIPEA tähistab N,N-diisopropüületülamiini. Ühendi **L** sünteesile järgneb mitmeid etappe, millest kõige viimases toimub tsüklilise ühendi **M** moodustumine. Pürrolidiin on selles reaktsioonis lämmastikalus. Ühendist **M** valmistatakse järgnevatel etappidel käigus 3-*epi*-(+)-lükoritsidiin



a) Tähistage ühendis **B** kiraalne tsepter tärniga. Määrake, kas **B** on *R*- või *S*-isomeer.



b) Mida tähistab “+” (+)-lükoritsidiini ja 3-*epi*-(+)-lükoritsidiini nimetustes?

c) Kas **C** ja **D** on enantiomeerid või diastereomeerid?

d) Joonistage **A**, **C**, **D**, **E**, **F**, **H**, **I**, **J**, **K** ja **M** struktuurivalemid, märkides ka korrektse stereokeemia.

A	H
C	I
D	J
E	K
F	M

e) Millist tüüpi reaktsiooni käigus moodustub tsükiline ühend **M**?

--