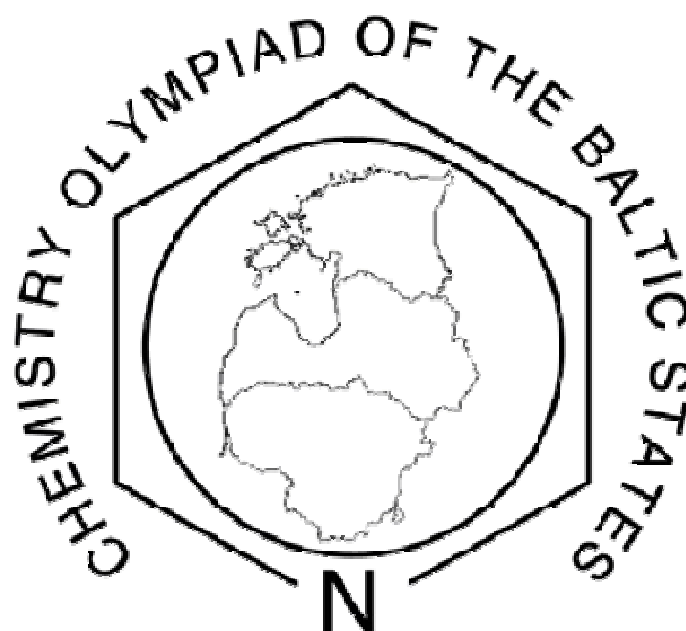




17. Balti Keemiaolümpiaad

Riia, Läti, 2009

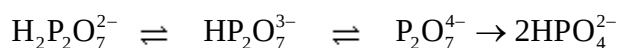
Teoreetiline voor

Problem set



## Probleem 1 Pürofosfaadi hüdrolüüs

Vaatleme ensüümi toimet asetleidvat pürofoostaadi ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) hüdrolüüsi. Eeldatakse et pürofosfaadi kontsentratsioon on märgatavalt väiksem kui ensüüm–substraadi moodustumise Michaelise konstant, mis lubab vaadelda hüdrolüüsi esimest järku reaktsioonina. 25 °C ja pH = 7 juures on hüdrolüüsi näiv kiiruskonstant  $k_7^* = 0,0010\text{s}^{-1}$ . Hüdrolüüsi mehhanism on järgmine:



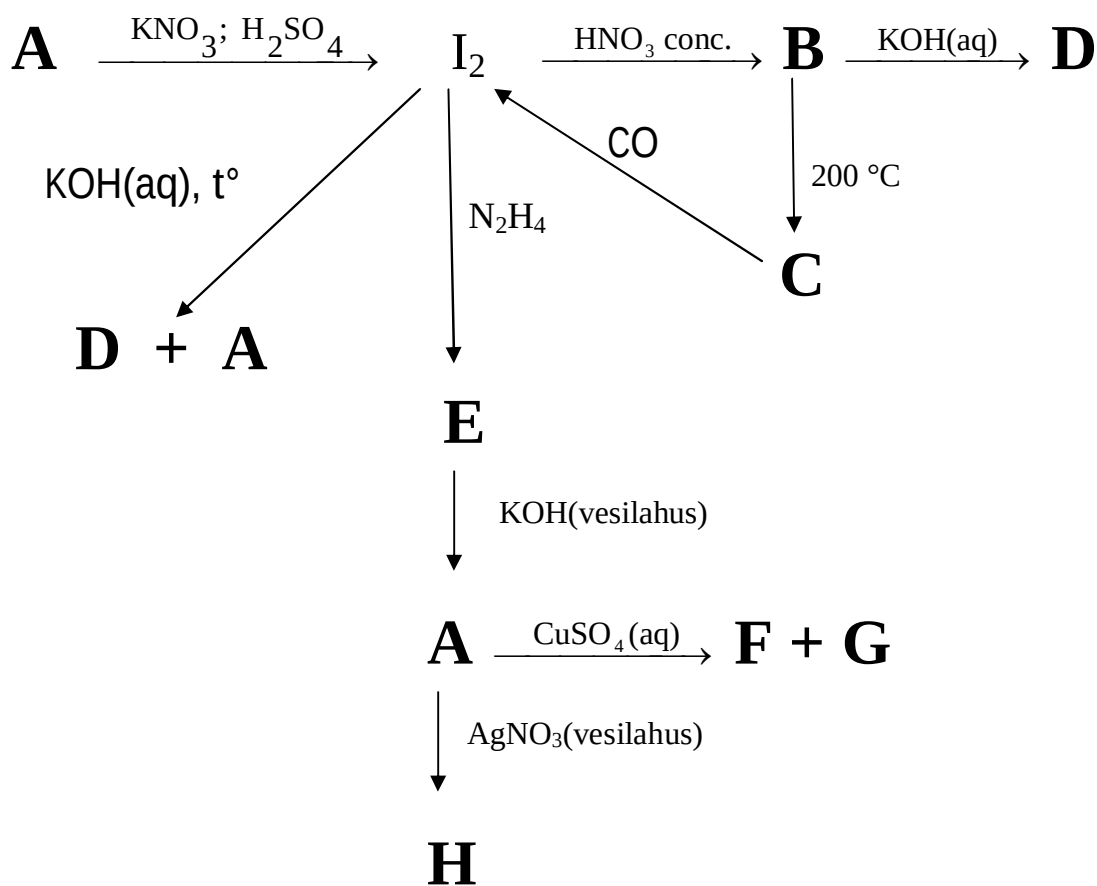
kus,  $\text{p}K_1 = 6,12$  ja  $\text{p}K_2 = 8,95$  vastavad tasakaalukonstantidele (1. ja 2. etapid) ja  $k$  on tõeline kiiruskonstant mis ei sõltu pH-st (3. etapp). Eeldame, et dissotsioonikiirus on hüdrolüüsikiirusest märgatavalt suurem.

- Kirjutage tasakaalukonstantide võrrandid  $K_1$  ja  $K_2$  ja avaldage pürofosfaatioonide kogu kontsentratsioon.
- Arvutage hüdrolüüsi tõeline kiiruskonstant  $k$ .
- Arvutage hüdrolüüsi näivad kiiruskonstandid pH = 6 ja pH = 8 juures:  $k_6^*$  ja  $k_8^*$ .

## Probleem 2 Jood ja polüjodiidid

Joodi avastas 1811. aastal prantsuse keemik Curtois, kui ta Napoleoni armee varustamiseks kaaliumnitraati tootis. Pestes merevetikatuhka väävelhappega märkas ta violetseid aure, mis kondenseerusid vasest seadmetele ning põhjustasid korrosiooni. Allpool näete joonist, millel on toodud mõned joodiga seotud keemilistest reaktsioonidest. Joonisel on toodud ainult joodi sisaldavad ühendid **A** kuni **H**. Mõnedel juhtudel võib reaktsiooniprodukte olla rohkem.

- a) Identifitseerige ained **A** kuni **H** ning kirjutage välja vastavad tasakaalustatud keemilised võrrandid:





Joodi üheks märkimisväärsimaks omaduseks on moodustada polüjodiid-ioone. Lihtsamaid polüjodiid- ioone on jooditinktuur. Seda tinktuuri valmistatakse joodi  $I_2$  lahustamisel KI lahuses. Selles segus on trijodiidi ioonid  $I_3^-$ . Tänapäevaks on kindlaks tehtud anioonide  $I_2^-$  kuni  $I_{29}^{3-}$  olemasolu.

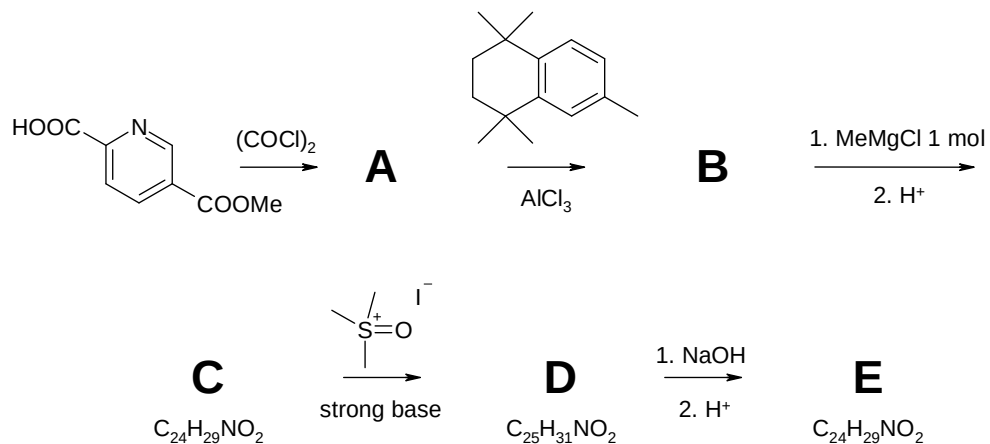
- b) Kirjutage Lewis'e struktuur  $I_3^-$  iooni kohta. Ärge unustage tähistamast jagamata elektronpaare. Näidake joodiaatomite ruumilist asetust selles ioonis.
- c) Joonistage võimalikud  $I_5^-$  iooni ruumilised struktuurid. Sel juhul võite jagamata elektronpaarid välja jätta.

Polüjodiidid ei ole väga stabiilsed ühendid, kuid kõrge sümmeetriaga suuri katioone võib kasutada termiliselt stabiilsete polüjodiidide saamiseks. Laboris uuriti suurekatioonilist polüjodiidi  $R_4NI_{2x+1}$  ( $x = 1, 2, 3, 4 \dots$ ). R on alküülrühm. 0,219 g  $R_4NI_{2x+1}$  tiitrimiseks kasutati 10,23 mL 0,112 mol/L  $Na_2S_2O_3$  lahust. Tiitrimise käigus muundatakse  $S_2O_3^{2-}$  ümber  $S_4O_6^{2-}$ -ks.

- d) Määrake  $R_4NI_{2x+1}$  molekulvalem. Kirjutage oma arvutused selgelt.

### Probleem 3 Väikesed tsüklid võitlevad diabeediga

Alltoodud skeem kirjeldab kaht tüüpi diabeedi raviks kasutatava uue ravimiklassi esindaja tööstuslikku sünteesi. Seda sünteesi, mis on lihtne ja mille produkt on kergesti puhastatav, kasutatakse kliiniliseks uuringuteks vajaliku produkti saamiseks kilogrammilistes kogustes.



1. Kirjutage ühendite **A**, **B**, **C**, **D** ja **E** struktuurvalemid.
2. Esitage reaktsioonimehhanist aine **D** moodustumiseks ainek **C** arvestades, et see reaktsioon on kolme etapiline protsess. Aktiivse reagendi moodustumine väävliühendist ja tugevast alusest, selle liitumine **C**-le ja kõrvalprodukti eemaldamine annab ühendi **D**.



## Probleem 4 Lämmastikühendite kasutamine ja kuritarvitamine

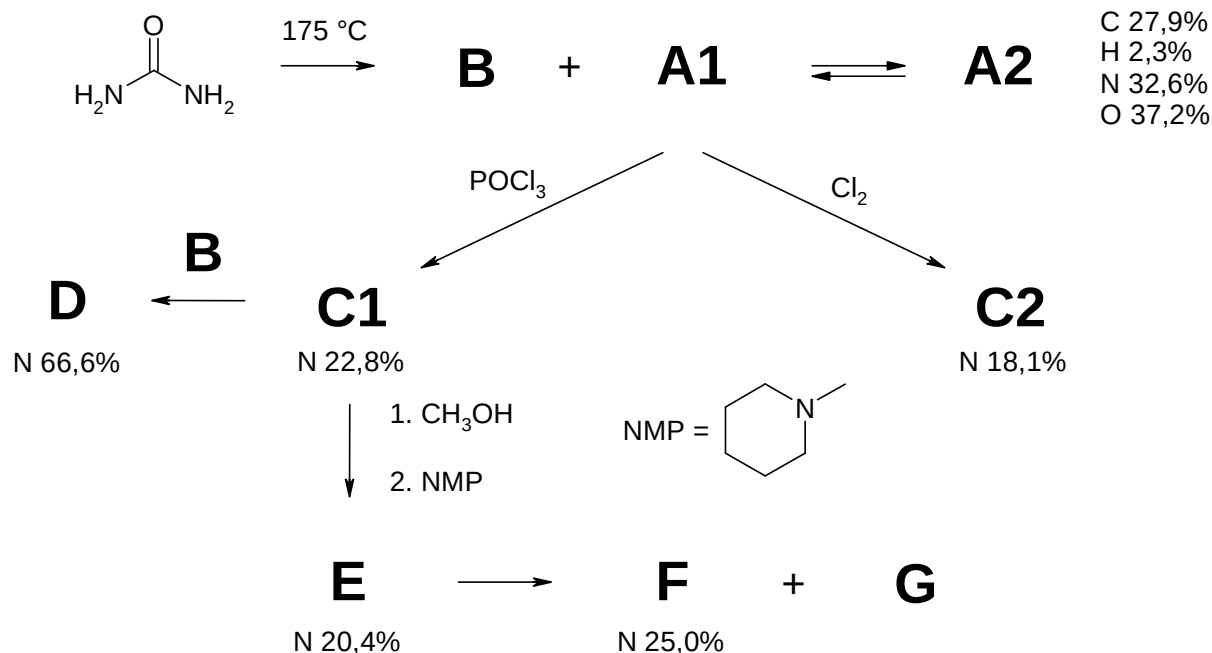
Karbamiidi termineline lagunemine 175 °C juures annab kõrge sümmeetriaga happelise ühendi ( $pK_{a1}=7$ ) **A** (koostis: C 27,9%, H 2,3%, N 32,6%, O 37,2%) ja värvitu gaasi **B**. Ühend **A** eksisteerib lahuses isomeeride **A1** ja **A2** seguga, milles aromaadne isomeer **A1** on domineeriv vorm.

**A** võib viia kaheks erinevaks kloriidiks **C1** (N 22,8%) ja **C2** (N 18,1%). **C1** on hästi sobiv paljudeks reaktsioonideks nukleofiilidega ja on tavaliselt kasutatav prekursorina pestitsiidide ja fluorestseeruvate värvide saamisel, samas kui **C2** on laialt levinud ning leiab kasutust vee desinfitseerijana ja pleegitusainena.

Kuigi ühend **D** ei ole kommertsiaalselt saadaval võib seda põhimõtteliselt saada **C1**-st ja gaasist **B**. **D** –l on väga suur lämmastikusisaldus (66,6%). **D** kasutamine toiduainetes suurendamaks kunstlikult proteiinisaldust oli skandaali põhjuseks 2008. aastal Hiinas.

**C1** on samuti laialt kasutatav orgaanilises sünteesis. Suur hulk **C1**-l baseeruvaid reagente võimaldavad teostada lihtsat ühetapilist karboksüülhappe viimist amiidiks, estriks ja isegi alkoholiks. **C1** järjestikune töötlemine metanooli ja seejärel N-metüülpiperidiiniga (NMP) annab kondensatsioonireagendi **E** (N 20,4%) kloriid-soolana.

Kondensatsiooni reagenti **E** on kasutatud eelkõige erinevate amiidide sünteesil. Kuigi **E** on odav ja lihtsasti kasutatav, võimaldades mitmekilogrammilisi sünteese, on sellel siiski üks oluline puudus. Reaktsiooni lahustivalik on piiratud tetrahüdrofuraaniga. Teistes solventides, nagu kloroform või atsetonitril, toimub kiire **E** degradatsioon, mille tulemusel tekib neutraalne ühend **F** (N 25,0%) ja gaas **G**.



1. Kirjutage ühendite **A1**, **A2**, **B**, **C1**, **C2**, **D**, **E**, **F** ja **G** struktuurvalemid.
2. Pakkuge lihtne lahendus, vältimaks aktiveeriva aine **E** degradatsiooni.
3. Kirjutage karboksüühappe  $\text{RCCOH}$  amiidiks  $\text{RCONHR'}$  viimise mehhanism, kui kasutatakse aktiveerivat ainet **E**.

## Probleem 5 Kineetika ja tasakaal

Reaktsiooni  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$  kiiruskonstant standardtingimustel on  $0,0375 \text{ s}^{-1}$  ja normaaltingimustel on  $0,0021 \text{ s}^{-1}$ . Standardtingimustel  $\Delta_r H^0 = 4730 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S^0 = -33,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Eeldame, et  $\Delta_r H^0$  ja  $\Delta_r S^0$  väärtused normaaltingimustel on samad.

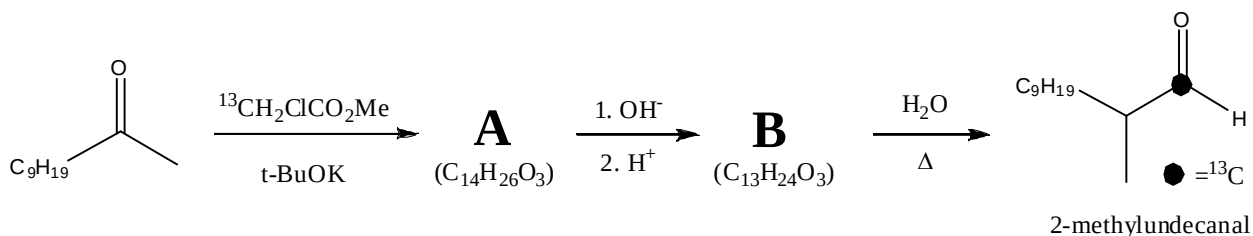
- a) Arvutage toodud reaktsiooni tasakaalukonstandid  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures.
- b) Arvutage vastassuunalise reaktsiooni aktiveerimisenergia.



## Probleem 6 Chanel N°5

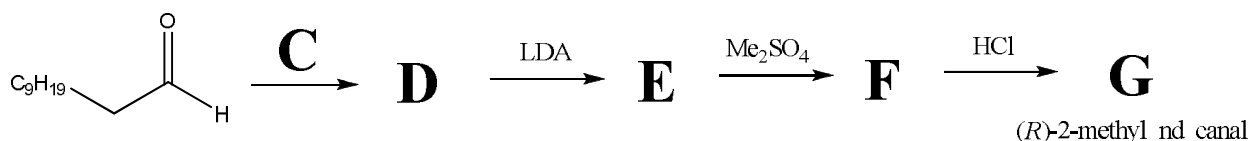
Legendaarne lõhnaõli *Chanel No. 5* loodi 1921. aastal ning see on säilitanud populaarsuse kuni tänaseni. See oli Marilyn Monroe lemmik parfüüm. Monroe on öelnud, et pani magama minnes alati paar tilka *Chanel No. 5*. Ühe teooria kohaselt leiti kuulus lõhnaõli omal ajal kogemata, kui üks abitööline segule liiga palju 2-metüülundekanaali lisas.

Nagu enamus parfüümide komponente, on ka 2-metüülundekanaal täiesti sünteetiline kunstlik aine. Seega pakuti ka sobiv sünteesimeetod. Reaktsioonimehhanismi uurimise lihtsustamiseks kasutati  $^{13}\text{C}$  süsinik-isotoopi.



- Joonistage ühendite **A** ja **B** struktuurid.
- Kirjutage esimese ja kolmanda reaktsiooni mehhanismid.

Leidmaks, kumb kahest enantiomeerist annab parfüümile vajaliku lõhna, soovitati teostada (*R*)-2-metüülundekanaal **G** stereoselektiivne süntees. Kasutades kiraalset 2-(metoksümetüül)-pürrolidiin-1-amiini **C**-d sisestati asümmeetriline tsester.



- Joonistage (*R*)-2-metüülundekanaal **G** struktuur.
- Millist 2-(metoksümetüül)pürrolidiin-1-amiini **C** enantiomeeri sünteesis kasutatakse? Miks?

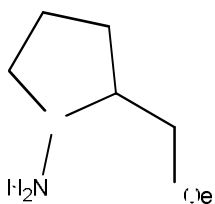


BChO17, Riga, Latvia, 2009

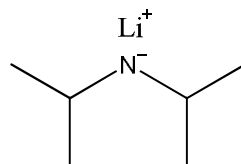
Theoretical examination  
Problem set

e) Joonistage ühendite **D** - **F** struktuurid.

Sünteesi lõppedes avastati, et mõlemal isomeeril on väga sarnased aroomid.



2-(methoxymethyl)pyrrolidine-1-amine



LDA