

2023/24. öa keemiaolümpiaadi lõppvoorü ülesanded
11. ja 12. klass

1. Lahustuvus

(7 p)

Soola $(M^{+m})_n(A^{-n})_m$ lahustuvuskorrutis avaldub kujul $K_{sp} = [M^{+m}]^n[A^{-n}]^m$, kus K_{sp} on lahustuvuskonstant ning $[M^{+m}]$ ja $[A^{-n}]$ tähistavad vastavalt metallikatiooni (laenguga $+m$) ja happeaniooni (laenguga $-n$) kontsentratsioone küllastunud lahuses (mol dm^{-3}). Allolevas tabelis on toodud neli vähelahustuvat soola ning nende lahustuvuskonstantide väärtused toatemperatuuril.

Sool	PbI_2	AgI	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaCO_3
K_{sp}	$8,49 \cdot 10^{-9} \text{ M}^3$	$8,51 \cdot 10^{-17} \text{ M}^2$	$2,07 \cdot 10^{-33} \text{ M}^5$	$4,96 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$

- a) Reasta tabelis toodud soolad molaarse lahustuvuse kasvamise järjekorras, alustades vähim lahustuvast soolast. (3)

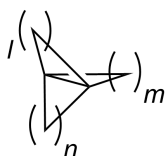
Plii(II)jodiid on iseäraliku erkkollase värvusega sool, mille tekkereaktsiooni kasutatakse selle efektsuse tõttu laialdaselt keemiateatris.

- b) Arvuta plii(II)jodiidi lahustuvus (L) grammides 100 g vee kohta. (0,5)
 c) Arvuta mitu korda vähem plii(II)jodiidi saab lahustada $2,000 \text{ dm}^3$ vees, milles on lahustunud 3,320 g kaaliumjodiidi, kui puhtas vees. *Kui sul ei õnnestunud alapunkti c) lahendada, võid plii(II)jodiidi lahustuvuseks võtta $L = 0,080 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$.* (2,5)
 d) Selgita lühidalt, tuginedes Le Chatelier' printsiibile, miks on plii(II)jodiidi lahustuvus kaaliumjodiidi lahuses väiksem kui puhtas vees. (1)

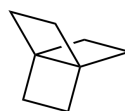
2. Propellaanid

(11 p)

Propellaanid on tritsüklilised süsivesinikud, mis meenutavad kujult tiivikuid. Kordajad n , m ja l (väärtusega ≥ 1) tähistavad korduvate $-\text{CH}_2-$ ühikute arvu propellaani erinevates tsüklites: näiteks [2.2.2]propellaani igas tsüklis on kaks $-\text{CH}_2-$ ühikut (vt joonist). Nomenklatuuri kohaselt järjestatakse kordajad propellaani nimetuses võimalusel kahanevas järjekorras, st nii, et $n \geq m \geq l$.

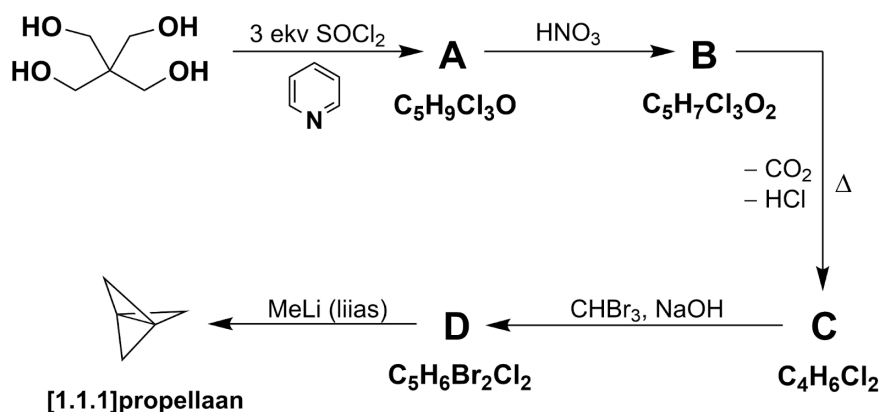


[$n.m.l$]propellaan



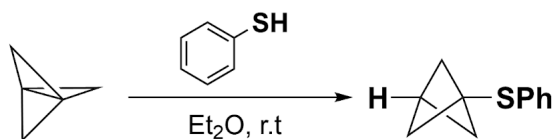
[2.2.2]propellaan

- a) Kirjuta [$n.m.l$] nomenklatuuri järgi nimetused kõikidele võimalikele propellaanidele molaarmassiga $150,25 \text{ g mol}^{-1}$. (5)
 Lihtsaima propellaani, [1.1.1]propellaani, sünteesi on kujutatud alloleval skeemil. Ühendi **A** oksüdeerimisel lämmastikhappega saadakse karboksüülhape **B**, mis laguneb kuumutamisel alkeeniks **C**. Reaktsiooni $\text{C} \rightarrow \text{D}$ käigus saadakse tsüklopropanitsüklit sisaldav haloalkaan **D**. Metüüllitiumi lisamisel ühendile **D** saadaksegi kahe järjestikuse litium-halogeenvahetuse ja molekulisisese nukleofiilse asenduse tulemusena [1.1.1]propellaan.



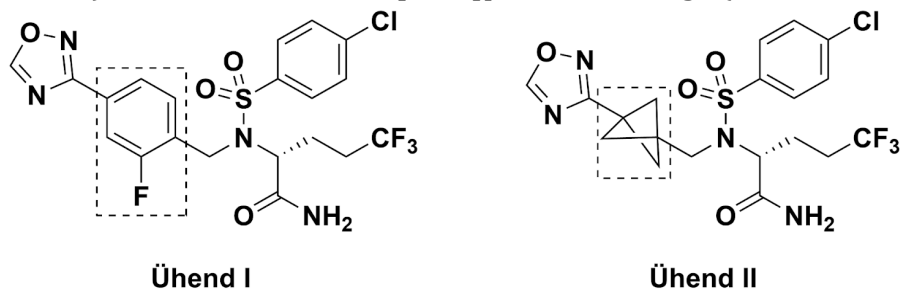
b) Joonista ühendite **A–D** struktuurivalemid. (3)

Propellaanid reageerivad kergesti näiteks elektrofiilide ja radikaaliliste nukleofiilidega. Alloleval joonisel on toodud näitena [1.1.1]propellaani reaktsioon tiofenooliga, mille tulemusena tekib bitsüklo[1.1.1]pentaani derivaat. Antud reaktsioon toimub toatemperatuuril ning annab produkti kõrge saagisega.



c) Põhjenda lühidalt milline füüsikalise-keemiline muutus suunab antud reaktsiooni termodünaamiliselt saaduste poole. (1)

Ebatavalisest kujust hoolimata on asendatud bitsüklo[1.1.1]pentaanid osutunud huvipakkuvateks struktuuriühikuteks orgaanilises sünteesis. Erilist tähelepanu on bitsüklo[1.1.1]pentüülrühm pälvinud meditsiinilises keemias, kus seda on uuritud alternatiivina benseenituumadele nende rühmade sarnaste mõõtmete ning keemilise koostise tõttu. Alloleval joonisel on toodud kaks molekuli, mis sünteesiti teatud ravimi arendamise käigus. Teadlaseid huvitas, kuidas muudab toimeainekandidaadi farmakokeemilisi omadusi fluorofenüülrühma (tähistatud **ühendis I**) asendamine bitsüklo[1.1.1]pentüülrühmaga (tähistatud **ühendis II**).



Selgus, et tehtud muudatus parandas märkimisväärselt mitmeid parameetreid, mille alusel hinnatakse ravimimolekuli sobivust. Muuhulgas leiti, et **ühend II**:

- 1) seondub tugevamini soovitud molekulaarse sihtmärgiga inimkehas
- 2) lahustub paremini vees
- 3) difundeerub kergemini läbi rakumembraanide
- 4) oksüdeerub aeglasemalt maksa- ja neeruensüümide toimel

d) Vii kokku muutused 1)–4) vastavate tagajärgedega.

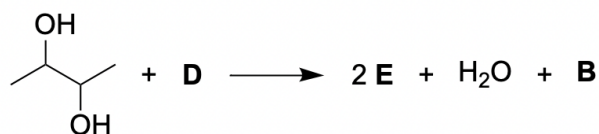
(2)

Tagajärg
Patsiendile saab soovitud raviefekti saavutamiseks manustada väiksema koguse ravimit.
Toimeaine jaotub inimorganismis paremini ning suurem kogus toimeainet jõuab vereringest sihtmärgini.
Toimeaine lagundamisprotsessi käigus tekib vähem potentsiaalselt ohtlikke kõrvalprodukte.
Suurem kogus toimeainet jõuab ravimi suukaudsel manustamisel maost vereringesse.

3. Oksüdeerivad joodi ühendid

(11 p)

Ühend **D** on hästi tuntud joodil põhinev anorgaaniline reagent, milles on joodi oksüdatsiooniaste +7. Seda kasutatakse laialdaselt orgaanilises sünteesis: üks tuntumaid rakendusi on näiteks dioolide oksüdeerimine. Ühendit **D** saab sünteesida nelja sammuga moleklaarsest joodist. Joodi oksüdeerimisel vesinikperoksiidiga tekib üheprootonihape **A** (**reaktsioon 1**). Naatriumhüdroksiidi lisamisel ühendile **A** tekib sool **B**, milles naatriumi massiprotsendiline sisaldus on $w_{\text{Na}}(\text{B}) = 11,62\%$. Ühendi **B** ja naatriumhüdroksiidi vesilahusest kloorgaasi läbijuhtimisel tekivad vesiniksool **C** ($w_{\text{I}}(\text{C}) = 43,18\%$, $w_{\text{Na}}(\text{C}) = 23,48\%$), vesi ning hästilahustuv naatriumisool (**reaktsioon 2**). Viimasel sammul lisatakse ühendile **C** lämmastikhapet, mille tulemusena saadaksegi ühend **D** ($w_{\text{I}}(\text{D}) = 59,33\%$) ning kõrvalproduktidena tekivad vesi ja naatriumnitraat (**reaktsioon 3**). Alloleval skeemil on toodud näitena ühendi **D** reaktsioon butaan-2,3-diooliga, mille käigus tekib kaks ekvivalenti orgaanilist ühendit **E**, sool **B** ning eraldub vesi.



a) Tuvasta ühendid **A–E**.

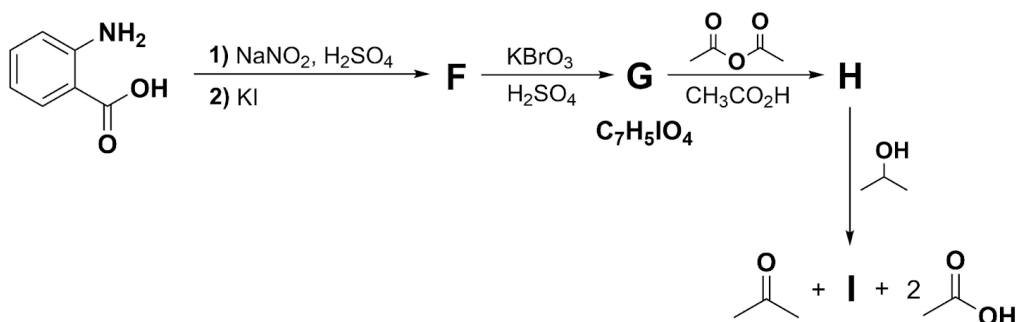
(2,5)

b) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonide 1–3 võrrandid.

(3)

Kõrge oksüdatsiooniastmega joodi sisaldavad ka paljud orgaanilised oksüdeerivad reagentid. Üks levinuim sellistest reagentidest on Dess-Martini perjodinaan **H**, mida kasutatakse alkoholidest aldehüüdide või ketoonide saamiseks. Dess-Martini perjodinaani saab valmistada alustades 2-aminobensoehappest. Naatriumnitriti lisamisel 2-aminobensoehappele väävelhappe juuresolekul tekib esialgu diasooniumsool, millele kaaliumjodiidi lisamisel toimub nukleofiilne asendusreaktsioon aromaatses tuumas ning tekib ühend **F**. Ühendi **F** oksüdeerimisel moodustub ühend **G** (brutovalemiga $\text{C}_7\text{H}_5\text{IO}_4$). Esterdamisel atseetanhüdriidiga äädikhappe juuresolekul saadaksegi ühend **H**.

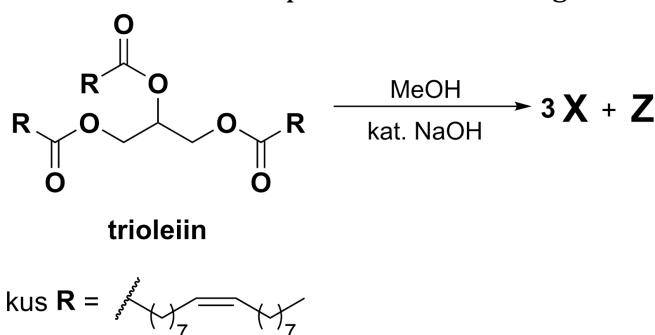
Näitena on joonisel toodud ka isopropanooli oksüdeerimine atsetooniks ühendi **H** abil, milles tekivad kõrvalproduktidena ühend **I** (molaarmassiga $M_{\text{I}} = 306,06 \text{ g mol}^{-1}$) ning kaks ekvivalenti äädikhapet. On teada, et ühendid **G–I** on bitsüklilise struktuuriga ning ei ole soolad.



- c) Joonista ühendite **F–I** struktuurivalemid. (3,5)
 d) Määra joodi oksüdatsiooniaste ühendites **F–I**. (2)

4. Biodiisli tootmine (13 p)

Biodiisel on roheline alternatiiv fossiilset päritolu diiselkütusele. Omadustelt on biodiisel väga sarnane fossiilse diisliga, kuid selle kütteväärtus on mõnevõrra madalam. Biodiislit saadakse rasvade ehk triglütseriidide ümberestendamisel metanooliga. Üks levinud triglütseriid on olehappe ja glütserooli triester ehk trioleiin (joonisel). Trioleiini ümberestendamisel tekibki biodiisli peamine komponent: ester **X**. Kõrvalproduktina tekib orgaaniline ühend **Z**.



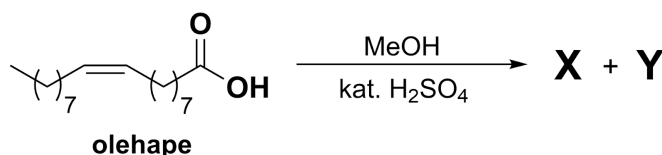
- a) Joonista ühendite **X** ja **Z** struktuurivalemid. (1)

Sobiv tooraine biodiisli tootmiseks on näiteks loomsete rasvade või taimsete õlide jäägid. Selline materjal sisaldab aga rohkesti vabasid rasvhappeid, mis takistavad triglütseriidide ümberestendamist.

- b) Vali põhjus, miks rasvhapped tooraines takistavad rasvade ümberestendamist. (0,5)

- ☐ Rasvhapped moodustavad omavahel ning rasvadega vesiniksidemeid, muutes tooraine viskoosseks ja raskesti töödeldavaks
- ☐ Rasvhapped põhjustavad ümberestendamisel kasutatava reaktori korrosiooni
- ☐ Rasvhapped reageerivad rasvadega, moodustades rasvhappe anhüdriidi ning glütserooli, tarbides seeläbi ära tooraine
- ☐ Rasvhapped reageerivad leelisega, moodustades seebi, tarbides seeläbi ära ümberestendamiseks vajaliku katalüsaatori

Vabade rasvhapete tõttu tuleb toorainet enne ümberestendamist eeltöödelda. Eeltöötamise käigus reageerivad vabad rasvhapped (millest peamine on olehappe) metanooliga väävelhappe juuresolekul. Eeltöötlusel saadakse olehappest samuti ester **X** ning lisaks tekib ka anorgaaniline kõrvalprodukt **Y**.



- c) Tuvasta ühend **Y**. (0,5)

Lihtsuse huvides eeldame edaspidi ülesandes, et tooraine sisaldab rasvadest ainult trioleiini ($M_{\text{trioleiin}} = 885,6 \text{ g mol}^{-1}$) ning vabadest rasvhapetest ainult olehapet ($M_{\text{olehape}} = 282,5 \text{ g mol}^{-1}$). 2023. aastal müüdi Eestis kokku ligikaudu 720 miljonit liitrit fossiilset päritolu diislikütust. Fiktiivsel ettevõttel Pingviini Petrooleumitööstus on plaan rajada biodiisli tootmise tehas, mis rahuldaks 2% Eesti aastases diislikütusest saadava energia nõudlusest. Ettevõtte ostab biodiisli sünteesiks sisse toorainet, mis sisaldab massi järgi esialgu 5% olehapet.

d) Arvuta, mitu tonni toorainet on vaja aastas, et tagada soovitud biodiisli tootmismah, kui eeltöötlusel reageerib 90% olehapest ning ümberestdamisel reageerib 90% trioleiinist. Diisli tihedus on 830 kg m^{-3} , diisli ja biodiisli kütteväärtused on vastavalt $43,09 \text{ MJ kg}^{-1}$ ja $37,45 \text{ MJ kg}^{-1}$. (3)

Tagamaks tooraine reageerimine soovitud mahus tuleb sellele lisada enne eeltöötlust metanooli nii, et metanooli koguhulk oleks 6 korda suurem kui trioleiini ja olehappe hulgad kokku. Väävelhapet tuleb lisada nii, et happe mass oleks võrdne 5%-ga trioleiini ja olehappe kogumassist. Tehase nominaalne tööaeg on 8000 tundi aastas. Reaktorisse suunduva reaktsioonisegu tihedus on 820 kg m^{-3} .

e) Arvuta kiirus $F \text{ (m}^3 \text{ h}^{-1}\text{)}$, millega peab reaktsioonisegu (trioleiini, olehappe, metanooli ja väävelhappe segu) voog liikuma reaktorisse, milles toimub eeltöötlus. *Kui sul ei õnnestunud alapunkti d) lahendada, võid võtta töödeldava tooraine koguseks $25000 \text{ t aasta}^{-1}$.* (2)

f) Arvuta olehappe kontsentratsioon reaktorisse sisenevas reaktsioonisekus. *Kui sul ei õnnestunud alapunkti e) lahendada, võid võtta kiiruseks $F = 5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.* (1)

Eeltöötlusel plaanib ettevõtte kasutada homogeenset isothermist paakreaktorit. Sellises reaktoris liigub reaktsioonisegu voog pidevalt paakreaktorisse, kus toimub reaktsioon püsiva temperatuuri juures ning samaaegselt liigub saaduste voog pidevalt reaktorist välja nii, et reaktoris ühendid ei kuhju. Kuna reaktori sisu segatakse pidevalt, on kõikide ühendite kontsentratsioonid reaktoris samad, mis väljuvas ainevoos. Paakreaktoris toimuvat reaktsiooni kirjeldab järgnev kineetiline võrrand:

$$r_A = -k_1 C_A + k_2 C_X C_Y$$

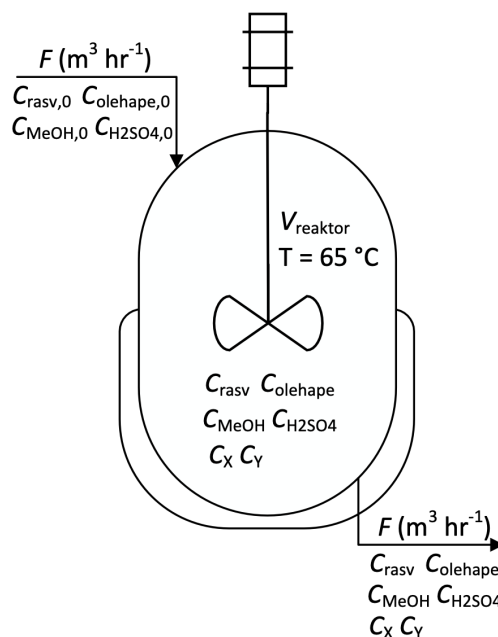
kus $r_A \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ tähistab reaktsiooni kiirust, C_A , C_X ja C_Y tähistavad vastavalt olehappe, ühendi **X** ning ühendi **Y** kontsentratsioone (mol L^{-1}) ning kiiruskonstandid $k_1 = 6,516 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ja $k_2 = 2,907 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Eelda, et eeltöötluse käigus reageerib ainult olehape ning reaktsioonisegu tihedus reaktoris ei muutu. Pea meeles, et tooraine sisaldab massi järgi 5% olehapet ning eeltöötlusel reageerib 90% olehapest.

g) Arvuta reaktori ruumala $V_{\text{reaktor}} \text{ (m}^3\text{)}$. (3)

Optimaalne temperatuur eeltöötluks on $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Olehappe ja metanooli vahelise reaktsiooni standardne entalpiamuut on $\Delta_r H = -9,17 \text{ kJ mol}^{-1}$. Reaktorit on võimalik kas soojendada küllastunud tööstusliku auruga (rõhk 6 bar, temperatuur $159 \text{ }^\circ\text{C}$) või jahutada jahutusveega (temperatuur $15 \text{ }^\circ\text{C}$). Protsessi siseneva auruvoo entalpia oleks 2757 kJ kg^{-1} ja väljuva 670 kJ kg^{-1} . Vee erisoojus on $4180 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ning jahutusveel lastaks soojeneda maksimaalselt kuni 10 kraadini alla reaktori töötemperatuuri. Eelda, et $\Delta_r H$ on temperatuurist sõltumatu.

h) i) Vali õiged variandid. Olehappe ja metanooli reaktsioon on (**endotermiline/eksotermiline**), seega reaktorit on vaja (**soojendada/jahutada**). (1)

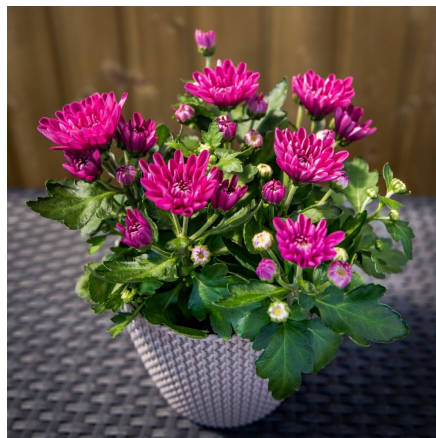
ii) Arvuta vajalik tööstusliku auru või jahutusvee voo kiirus $m \text{ (kg h}^{-1}\text{)}$, et hoida reaktori temperatuur püsivalt $65 \text{ }^\circ\text{C}$ juures. *Kui sul ei õnnestunud alapunkti g) lahendada, võid reaktoris reageeriva olehappe hulgaks võtta 900 mol h^{-1} .* (1)



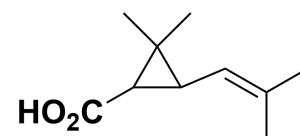
5. Krüsanteemhappe täissüntees

(11 p)

Krüsanteemid on erksavärvilised lilled, milles leidub mitmeid looduslikke putukavastase toimega ühendeid. Mitmed sellised ühendid põhinevad krüsanteemhappel. Looduslikest insektitsiididest inspireerituna on loodud ka mitmeid sünteetilisi krüsanteemhappe derivaate, millel on samuti soovitud toime. Selles ülesandes uurimegi lähemalt krüsanteemhappe laboratoorset sünteesi.

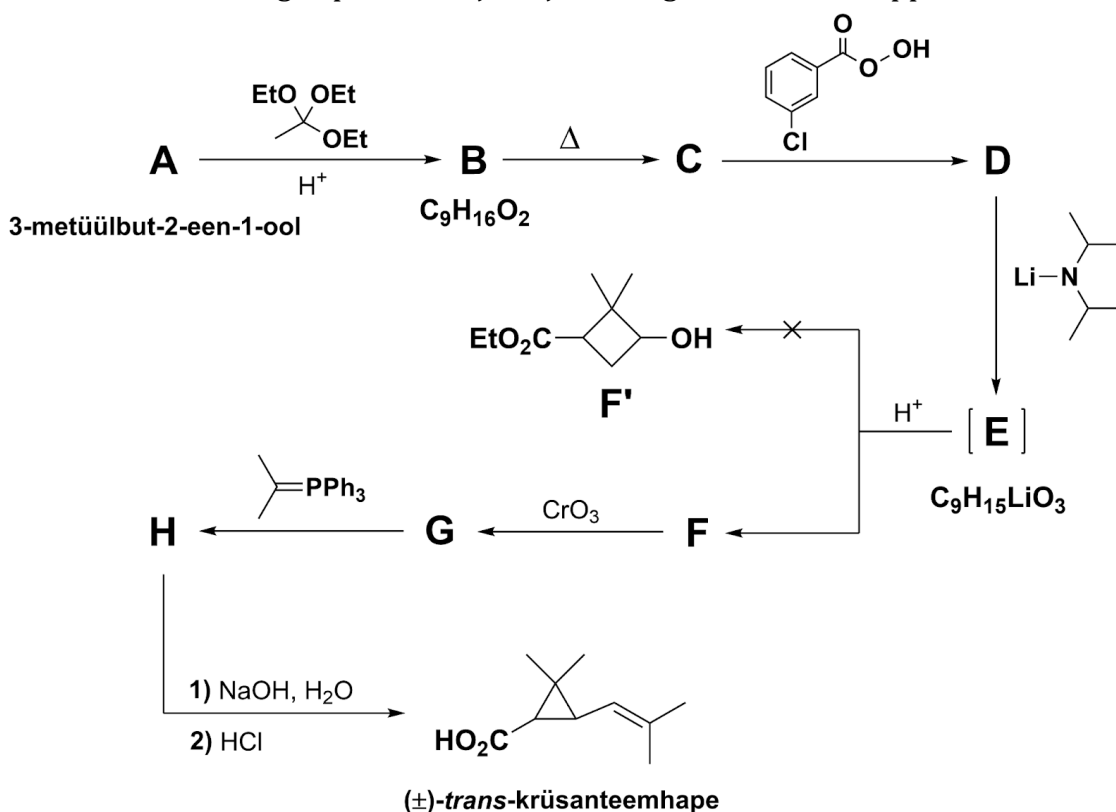


Sünteesijada algab 3-metüülbut-2-een-1-oolist (ühendist **A**), millest saadakse happelises keskkonnas trietüülortoatsetaadi lisamisel vinüüleeter **B**. Ühendi **B** kuumutamisel toimub Johnson-Claiseni ümberasetus ning tekib ester **C**. Ühendi **C** oksüdeerimisel *meta*-kloroperoksübensoehappega saadakse epoksiid **D**. Tugeva aluse lisamisel ühendile **D** moodustub liitiumenolaat **E**, mis tsükliseerub molekulisisese nukleofiilse asendusreaktsiooni tulemusena ühendiks **F**. Teoreetiliselt võib vaheühendist **E** moodustuda ka neljaliikmelist tsükli sisaldav ühend **F'** (vt joonist), kuid antud reaktsioonis see praktikas ei teki.



(±)-*trans*-krüsanteemhape

Ühendi **F** oksüdeerimisel saadakse ühend **G**, millele Wittigi reagenti lisamisel saadakse ühend **H**. Aluselise hüdrolyüsi ning hapestamise järel jõutaksegi krüsanteemhappeni.

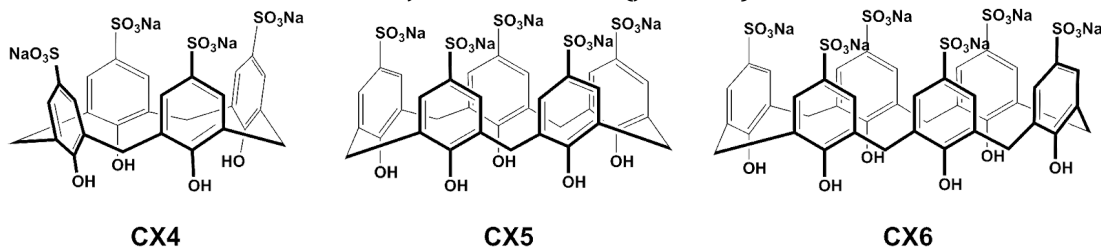


- Joonista ühendite **A–H** struktuurivalemid. (8)
- Paku välja kahesammuline süntees joonisel toodud Wittigi reagenti saamiseks, kui sul on kasutada naatriumhüdriid (NaH), 2-jodopropaan ning trifenüülfosfiin (PPh₃). Too oma sünteesiskeemil välja vajaminevad reagentid ning tekkivad vaheühend(id) ja kõrvalprodukt(id). (2)
- Mitme ruumilise ehk stereoisomeerina võib krüsanteemhappe esineda? (1)

6. Võõrustajad ja külalised

(8 p)

Supramolekulaarkeemia on füüsikalise-orgaanilise keemia haru, mis keskendub nn supramolekulaarkomplekside uurimisele. Sellistes kompleksides on ühendid seondunud omavahel läbi mittekovalentsete sidemete, nt läbi vesiniksidemete või Van der Waalsi jõudude. Antud uurimisvaldkonna huviobjektiks on muuhulgas kompleksid, mis moodustuvad väikeste osakeste (molekulide või ionide) seondumisel makrotsükliatega. Makrotsükliid on sõõrikukujulised molekulid, mille tühimikes paiknevate funktsionaalrühmadega saavadki väiksemad molekulid seonduda. Seejuures nimetatakse makrotsükleid võõrustajateks (ingl *host*), nendega seonduvaid molekule külalisteks (ingl *guest*) ning moodustunud komplekse võõrustaja-külaline kompleksideks (ingl *host-guest complex*). Üks tüüpiline makrotsükliite klass on näiteks kaliksareenid, mille esindajatele **CX4-CX6** (joonisel) keskendub käesolev ülesanne.



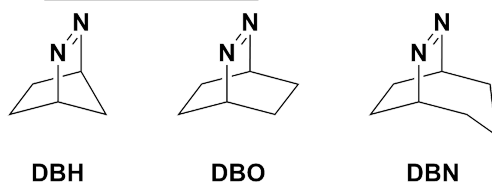
Külalise pöörduvat seondumist võõrustajaga kirjeldab võrrand $H + G \rightleftharpoons HG$, kus H tähistab võõrustajat, G külalist ning HG võõrustaja-külaline kompleks. Seondumise tasakaalukonstant K_a (M^{-1}) on antud võrrandiga:

$$K_a = \frac{[HG]}{[H][G]},$$

kus [H], [G] ja [HG] tähistavad vastavalt võõrustaja, külalise ning võõrustaja-külalise komplekside tasakaalulisi kontsentratsioone lahuses. Dissotsiatsiooni tasakaalukonstant K_d (M) kirjeldab aga pöördprotsessi, st külalise dissotsieerumist võõrustajast:

$$K_d = \frac{[H][G]}{[HG]}.$$

Alloleval joonisel on toodud kolm külalist ning tabelis nende kaliksareeniga **CX4** moodustunud võõrustaja-külalise komplekside dissotsiatsiooni tasakaalukonstandid.



Külaline	T (°C)	K_d (M)
DBH	25	$1,515 \cdot 10^{-3}$
DBO	25	$1,316 \cdot 10^{-3}$
	60	$3,861 \cdot 10^{-3}$
DBN	25	$1,163 \cdot 10^{-3}$

Tabel 1. Kaliksareeniga **CX4** moodustuvate võõrustaja-külalise komplekside dissotsiatsiooni tasakaalukonstandid.

- a) Arvuta tabelis toodud K_d väärtuste alusel seondumise tasakaalukonstandid (K_a). (1)
- b) Reasta tabelis toodud külalised kaliksareeniga **CX4** $T = 25$ °C juures seondumise määra alusel, alustades kõige nõrgemini seonduvast külalisest. (1)
- Kõik tabelis toodud külalised seonduvad kaliksareenidega **CX5** ja **CX6** toatemperatuuril ligikaudu 10 korda nõrgemalt kui kaliksareeniga **CX4**. On teada, et antud külalised ei moodusta ühegi võõrustajaga märkimisväärselt tugevaid vesiniksidemeid.

- c) Arvestades võõrustajate **CX4-CX6** struktuure, too välja kaks põhjust, mis selgitavad antud seaduspära. (1)

Osakese alg- ehk analüütiline kontsentratsioon on massibilansi võrrandi kohaselt võrdne kõikide antud osakese esinemisvormide kontsentratsioonide summaga. Laborant uuris **DBO** seondumist kaliksareeniga **CX4**. Ta valmistas lahuse, milles võõrustaja (H) ja külalise (G) algkontsentratsioonid olid vastavalt $c_0(\text{H}) = 0,500 \text{ mM}$ ning $c_0(\text{G}) = 1,000 \text{ mM}$.

- d) Arvuta mitu protsenti külalisest on antud lahuses kaliksareeniga komplekseerunud $T_1 = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ juures. (3)

Van't Hoffi võrrand kirjeldab tasakaalukonstandi väärtust sõltuvalt temperatuurist:

$$\ln \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

kus K_{a1} ja K_{a2} on seondumise tasakaalukonstandid vastavalt temperatuuride T_1 ja T_2 juures, $\Delta_r H$ on reaktsioonientalpia ning $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- e) Arvuta mitu korda tugevamalt või nõrgemalt seob kaliksareen **CX4** külalist **DBO** $T_3 = 40,0 \text{ }^\circ\text{C}$ juures kui $T_2 = 60,0 \text{ }^\circ\text{C}$ juures. (2)