

2013/14 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvoor ülesanded
11.klass

1. Lõhkeaine **X** kuulub väga võimsate brisantsete lõhkeainete hulka. Tal esinevad 3 struktuurset isomeeri – 1 sümmeetriline ja 2 asümmeetrilist. **X** elementanalüüsil saadi järgmised andmed: $W(C) = 33,8\%$; $W(H) = 1,41\%$; $W(N) = 19,7\%$; $W(O) = 45,07\%$. Lõhkeaine **X** süntees otsesest teed mööda on erakordselt raske. Palju mugavam on kaudne süntees, mis lähtub teisest väga levinud lõhkeainest trinitrotolueenist ($C_7H_5N_3O_6$). See oksüdeeritakse ühendiks **B**, mis leiab samuti kasutust lõhkeainena. **B** vesilahuse keetmisel moodustub lõhkeaine **X**.

a) Tuvasta **X** ja selle isomeeride struktuurid ja anna neile nimetused.

b) Miks on lõhkeaine **X** otsene süntees väga raskendatud?

c) Kirjuta aine **B** struktuurivalem ja nimetus. Nimeta kaks oksüdeerijat, mida saaks kasutada aine **B** sünteesis?

Üldine lõhkeaine valem on $C_aH_bN_cO_d$. TNB on tugevalt negatiivse hapnikubilansiga ($OB\% = -56,3\%$). Kuna antud tingimustes täielikuks gaaside moodustumiseks hapnikku ei jätku, kehtib valem $b/2 < d < a + b/2$.

d) Kirjuta ja tasakaalusta lõhkeaine **X** plahvatuse võrrand ning arvuta plahvatuse entalpiamuutus (vesi moodustub auru kujul).

e) Hinda ning põhjenda lõhkeainete **X** ja **B** moodustumise lihtsust ja soodustatust keemilises reaktsioonis nende tekkeentalpia järgi.

$\Delta H_f(CO) = -110,525 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f(H_2O)_{(g)} = -241,82 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f(\mathbf{X}) = -135 \text{ kJ/kg}$; $\Delta H_f(\mathbf{B}) = -1567 \text{ kJ/kg}$ (12)

2. Imidasool on aromaadne heterotsüklliline ühend brutovalemiga $C_3H_4N_2$, mille struktuuris on 2 kaksiksidet, tsükkel koosneb 5 aatomist ning 1 süsinik on lämmastike vahel. Lisades imidasoolile 4 vesinikku, saame imidasolidiini, mille brutovalem on $C_3H_8N_2$.

a) Joonista imidasooli graafiline struktuurivalem. Näita joonisega millist tüüpi isomeerina eksisteerib imidasool.

b) Joonista imidasolidiini brutovalemile vastavate isomeeripaaride graafilised struktuurivalemid, mis on omavahel: i) regioisomeerid; ii) enantiomeerid (ruumiline struktuurivalem); iii) funktsionaalrühma isomeerid; iv) tautomeerid; v) E/Z isomeerid.

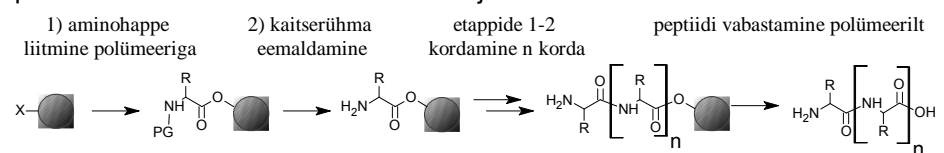
Järgida järgnevat tingimusi: lämmastik ei või olla ühegi isomeeritüübi puhul seotud kahe süsinikuga korraga, imiinrühm ($-HN=C<$) võib olla kahes isomeeritüübis, heterotsükli mitte kasutada. (11)

3. Peptiidid koosnevad aminohappe jääkidest, mis on omavahel seotud peptiidside abil. Peptiidide moodustumine on polükondensatsioonireaktsioon, mille käigus tekivad uued peptiidside ja eralduvad veemolekulid.

a) Joonista Ala (alaniin) ja Gly (glütsiin) struktuurivalem, teades, et Gly on lihtsaim aminohape ilma kiraaltsentri ja Ala molaarmass on 14 g/mol suurem kui Gly-l. Määra Ala kiraaltsenter.

b) Joonista nendest kahest aminohapest kõigi tekkida võivate dipeptiidide tasapinnalised struktuurivalemid.

Peptiidide süntees laboris on päevi kestev protsess. Tänapäeval on laialt levinud tahkefaassüntees (Nobeli preemia 1984, Bruce Merrifield), mille käigus toimub peptiidi kasv tahkel kandjal aminohape aminohappe järel. Selle protsessi lihtsustatud skeem on toodud joonisel.



c) 11 aminohapest koosneva peptiidi saagis oli 50%. Arvuta keskmine sünteesitapi saagis. (9)

4. Triitiumgaasvalgusallikad (ingl. “Gaseous tritium light source”, GTLS) on leidnud laialdast kasutust, näiteks avariiväljapääsude valgustites. Nende tööprintsip põhineb triitiumi radioaktiivsel lagunemisel, mille käigus tekkinud elektronid ergastavad luminofoori aatomeid (fosforit sisaldav aine) ja see kiirgab valgust. Triitiumi poolestusaeg τ on 12,36 aastat.

a) Kirjuta triitiumi radioaktiivse lagunemise reaktsioon (tekib He isotoop).

b) Mis on selle reaktsiooni järk? Miks?

c) Mitme poolestusaja möödudes on lagunenu 89% algsest triitiumist?

d) Arvuta triitiumi radioaktiivse lagunemise kiiruskonstant. (7)

5. Keemiahuviline koolipoiss tahtis proovile panna punase kapsa mahla omadusi happesuse indikaatorina ning küsis selleks oma õpetajalt erineva pH-ga lahuseid. Õpetaja andis poisile 0,10 M soolhappe lahuse, atsetaatpuhvri pH-ga 4,76, kus atsetaatioonide kontsentratsioon on 0,10 M ning 0,10 M ammoniaagi lahuse. Järgnevalt valmistas poiss destilleeritud veega punasest kapsast 3 lahust ruumalaga 100 ml. Kõik lahused olid violetsed. Lahusele 1 lisas poiss 10,0 ml soolhappe lahust, lahusele 2 10,0 ml atsetaatpuhvrit ja lahusele 3 10,0 ml ammoniaagi lahust. Lahus 1 muutus punaseks, 2 roosaks ja 3 roheliseks.

a) Leia pH saadud lahustes. $pK_a(NH_4^+) = 9,25$; $pK_a(CH_3COOH) = 4,76$

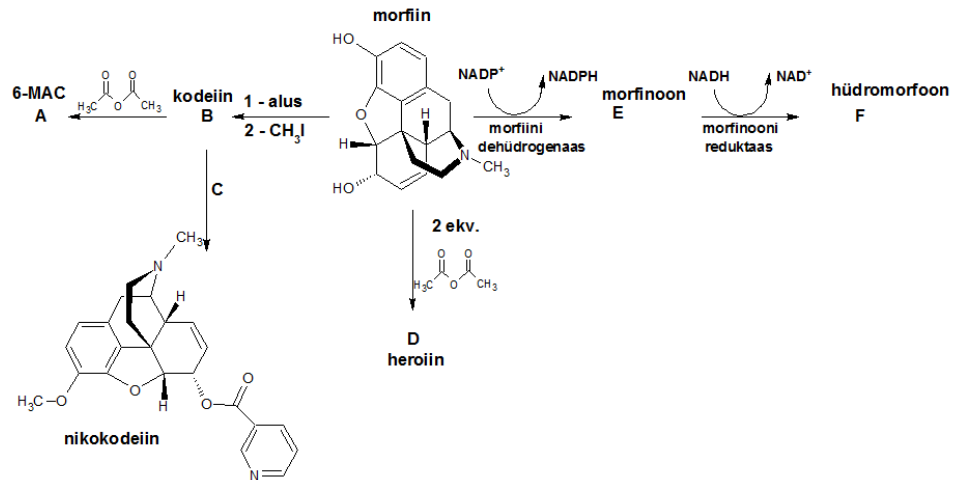
Poisile ei meeldinud lahuse 2 roosa värvus ning ta otsustas ka selle punaseks muuta, lisades 10,0 ml lahust 1. Värvuse muutus lahuses 2 oli aga vaevumärgatav.

b) Näita arvutuslikult, miks lahuse 1 lisamine lahusele 2 värvust ei muutnud.

c) Mitu ml 0,10 M soolhapet peaks lisama lahusele 3, et selle pH oleks 9,25?

(10)

6. Morfiin on tugev valuvaigisti, mida leidub oopiumis (u 12%). Vähesemal määral (u 3%) on oopiumis ka kodeiini (aine **B**). Kodeiini saab ka morfiinist sünteesida. Kodeiini reageerimisel äädikhappe anhütriidiga saab morfiinist 4-5 korda tugevama valuvaigisti, 6-MACi (aine **A**). Kui kodeiin reageerib ainega **C**, tekib nikokodeiin. Kui lisada otse morfiinile 2 ekvivalenti äädikhappe anhütriidi, tekib heroiin (aine **D**), mis on mustal turul tuntud narkootikum. Morfiinist on võimalik saada ka sarnase struktuuriga valuvaigistit, hüdromorfooni (aine **F**). Vaheühendina tekib morfinoon (aine **E**). Morfiinist morfinooni saamisel toimub reaktsioon kiraalse süsiniku juures.



a) Tuvasta ained **A-F**.

b) Anna aine **C** triviaalnimetus.

c) Kuidas nimetatakse psühhoaktiivsete ainete rühma, kuhu kuuluvad kõik kemikaalid, mis mõjuvad organismile sarnaselt morfiiniga? **(11)**