

2014/15 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvoorülesanded
11.–12. klass

1. Elusorganismides kiirendavad keemilisi reaktsioone ensüümid, mis on bioloogilised katalüsaatorid. Lihtsamaid neist kirjeldab Michaelis-Menteni võrrand. Ensüüm E katalüüsib reaktsiooni $S + E \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$, kus S on substraat ja P on produkt.

- a) Kui suur on reaktsiooni maksimaalne kiirus, kui $K_m = 26 \mu\text{M}$ ja $v = 2 \mu\text{M/s}$ ning $[S] = 13 \mu\text{M}$.
- b) Kui palju tuleks tõsta substraadi S kontsentratsiooni, et reaktsiooni kiirus **i)** kahekordistuks; **ii)** saavutaks poole maksimaalsest kiirusest. Kasuta punktis **a)** toodud väärtusi.
- c) Kui suur on ensüümi kontsentratsioon antud reaktsioonisegus, kui $k_{\text{kat}} = 4 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$?
- d) Kuidas saavutada olukord, kus reaktsiooni kiirus oleks kaks korda suurem kui punktis **a)** leitud v_{max} .
- e) Kui pika aja pärast on alles jäänud pool esialgsest substraadist, kui $K_m = 26 \mu\text{M}$ ja $v_{\text{max}} = 2 \mu\text{M/s}$ ja esialgne $[S] = 10 \text{ mM}$. **(9)**

2. Latimeri diagramm (joonisel) annab ülevaate elemendi oksüdatsiooniastmete seostest üleminekute standardpotentsiaalidega (Nt: $E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = 1,18 \text{ V}$). Mida suurem on ühendist paremal pool olev standardpotentsiaal, seda tugevam oksüdeerija on see ühend.



- a) Happelises keskkonnas redutseerub $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Leidke selle üleminekuga seotud Gibbsi vabaenergia muutus.
- b) Kirjutage sellele üleminekule vastav summaarne redoksvõrrand happelises keskkonnas. Mis on selle protsessi summaarne standardpotentsiaal?
- c) Kui suur osa platinast oksüdeerub punktis **b)** kirjeldatud lahuse toimel (lähtudes termodünaamikast), kus esialgu on mangaaniühendite kontsentratsioon $C_{\text{MnO}_4^-} = 0,5 \text{ mM}$ ja $C_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1 \text{ M}$ ja $pH = 2$.
 $E^0_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}} = 1,18 \text{ V}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ **(8)**

3. Ühendid **A** ja **B** molekulmassiga 88,11 amü saadakse aine **C** aldoolreaktsioonil iseendaga. **A** ning **B**-ga samasuguse brutovalemiga ühend **D** on omapärane selle poolest, et ta on tsentrosümmeetriline.

Tsentrosümmeetriline on ühend, mis omab inversioonitsentrit molekuli keskel. Kui sellest tsentrist kõik aatomid ükshaaval läbi peegeldada saab täpselt sama molekuli (kattub iseendaga). Ühendit **D** on võimalik sünteesida kahest aine **E** molekulist. Ainet **E** omakorda saab aine **F** hüdrolyüsil. Ühend **D** aga ei ole ainuke **A** ja **B**-ga ühesuguse brutovalemiga aine, mis on tsentrosümmeetriline. Seda on ka aine **G**, mille geomeetrilise isomeeri **H** intramolekulaarsel kondensatsioonil saab 2,5-dihüdrofuraani **I**. Paberil võiks ainetele **D** ja **G** lisada sama brutovalemiga veel ühe tsentrosümmeetrilise aine **J**, mis tegelikkuses seda siiski pole.

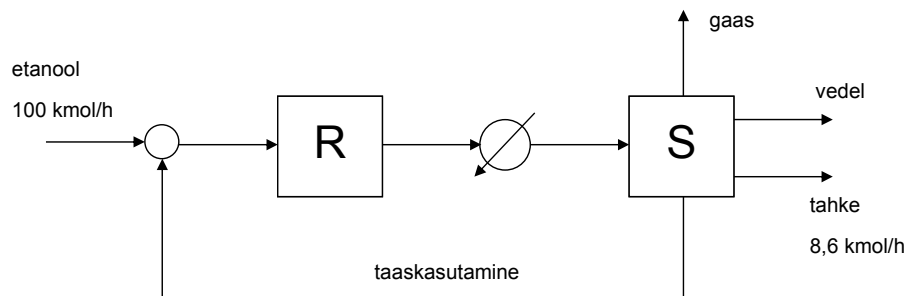
- a) Joonistage ainete **A** – **J** graafilised struktuurivalemid.
- b) Põhjendage, miks aine **J** ei ole tsentrosümmeetriline. **(11)**

4. 20. sajandi keskel ilmus uus kompleksühendite rühm, mis hiljem sai väga oluliseks kompleksühendite keemias ja katalüüsis. Selle esimene esindaja oli raua ühend **X**. Ühendi **X** sünteesiks võetakse esmalt tsükliline süsivesinik **A** ($H = 9\%$) ja pannakse reageerima naatriumiga, mille tulemusena tekib ühend **B**. Ühendi **B** reaktsioonil FeCl_2 -ga tekib ühend **X** (Fe juures on 2 samasugust ligandi). Alternatiivselt võib **X** saada FeCl_3 ja **B** vahelisel reaktsioonil. Sel juhul tekib teise produktina orgaaniline ühend (formaalselt ühendi **B** aniooni dimeer). Kolmas viis **X** saamiseks on reaktsioon metallilise Fe ja **A** vahel kõrgel temperatuuril. **X** on oluline katalüüs, kuna seda saab väga lihtsalt oksüdeerida (nt. AgNO_3 abil) ning pärast tagasi redutseerida.

- a) Kirjutage ja tasakaalustage järgmised reaktsioonivõrrandid **i)** $\text{A} + \text{Na}$ **ii)** $\text{B} + \text{FeCl}_2$ **iii)** $\text{B} + \text{FeCl}_3$ **iv)** $\text{Fe} + \text{A}$ **v)** $\text{X} + \text{AgNO}_3$
- b) Ühendil **X** on 2 isomeeri, kus on erinev ligandidevaheline orientatsioon. Joonistage nende isomeeride struktuurid.
- c) Ühendit **A** tuleb enne kasutamist destilleerida, sest ta esineb tavaliselt dimeeri kujul, mis moodustub Diels-Alderi reaktsioonil. Kirjutage selle dimeeri moodustumise reaktsioon. **(11)**

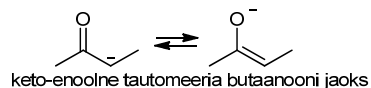
5. Ühes keemiatehases toodetakse atseetaldehüüdi. Protsessi lisatakse etanooli kiirusega 100 kmol/h. Enne reaktorisse sisenemist segatakse see koos taaskasutusvooga, mis koosneb protsessi juba läbinud etanooli ja aldehüüdi segust. Reaktoris toimub kaks reaktsiooni: põhireaktsioon (**reaktsioon 1**), millega toodetakse atseetaldehüüdi (saadakse etanooli dehüdrogeenides), ning vähesel määral toimuv soovimatu kõrvalreaktsioon (**reaktsioon 2**) - etanooli lagunemine etüleeniks ja veeks. Kahe reaktsiooni toimumise kiiruse suhe reaktoris on 10:1. Lisaks on teada, et korruga reageerib 25% reaktoris olevast etanoolist. Reaktorist väljuv segu jahutatakse

temperatuurile -10°C ning suunatakse separaatorisse, mis eraldab erinevad komponendid. Eraldist väljub 4 voogu: gaasivoog (kahe gaasi segu), vedelvoog (atsetetaldehüüdi ja etanooli segu), tahkisevoog ning taaskasutusvoog, mis suunatakse tagasi reaktorisse. On teada, et tahkisevoog on $8,6 \text{ kmol/h}$.



- Kirjutage toimuvad reaktsioonid
 - Leidke, kui kiiresti toimuvad **reaktsioon 1** ja **reaktsioon 2** (kmol/h).
 - Leidke atsetetaldehüüdi moolprotsendiline sisaldus separaatorist väljuvas vedelvoos (%).
 - Kui palju etanooli on taaskasutusvoos (kmol/h)?
 - Kui etüleeni põlemisel vabanev energia on $49,6 \text{ MJ/kg}$, siis kui suure võimsusega saaks teoreetiliselt teha etüleeni põletamisel kütta (kW)?
- (11)

6. Aine **A** ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$) töötlemisel alusega (NaOEt) 3-buteen-2-ooni juuresolekul tekib aine **H** ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$). Vaatleme aine **H** tekkemehhanismi. **A** on sümmeetriline tsükliiline diketoon, kus ainuke metüülrühm asub täpselt kahe ketorühma vahelise süsiniku juures. Selle deprotoneerimisel tekib vaheühend **B**, mis on nukleofiilne ja liitub 3-buteen-2-oonile (ketorühmast kõige kaugemale süsinikule), mille juures tekib vaheühend **C**. Selle protoneerimisel tekib aine **D**, mis on aluse juuresolekul ebastabiilne. Kui alus deprotoneerib **D**, tekib vaheühend **E**, mis erineb **C-st** ainult anioonse tsentri positsiooni poolest. **E** puhul aga on võimalik keto-enoolne tautomeeria ning **E** on tasakaalus ainega **F**. **F** omakorda on nukleofiil ning saab reageerida intramolekulaarselt elektrofiiliga, moodustades veel ühe kuuelülilise tsükli ning saadud vaheühendi **G** protoneerimisel tekibki produkt **H**, mis on bitsükliiline hüdroksüdiketoon.



- Vaheühendid **B**, **C**, **E-G** on anioonsed ja eksisteerivad ionpaaridena, kuigi lihtsuse mõttes pole vaja struktuurides katiooni näidata. Joonistage ainest **A** aine **H** moodustumise mehhanism, näidates vaheühendite **B-G** struktuure.
 - Kas reaktsioon vajab 2 ekvivalenti NaOEt või on see katalüsaator?
- (10)