

Tallinna XX koolinoorte keemiaolümpiaadi koolivoor

2019 / 2020 õ. a 9. detsembril 2019 kell 12.00 – 15.00

Enne töö algust täitke tabel puhtandi lehel näidise järgi:

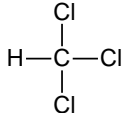
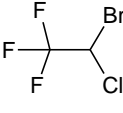
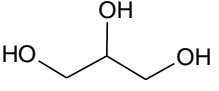

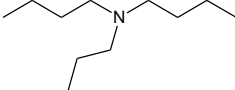
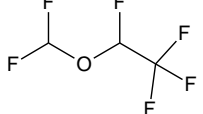
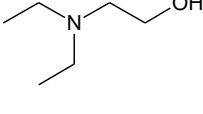
11. klass		I	II	III	IV	Σ
Õpilase nimi						
Õpetaja nimi						
KOOL						

Töö ajal võib kasutada keemiliste elementide perioodilisustabelit, lahustuvustabelit ja kalkulaatorit.

1. (10)

Paljud meditsiinis kasutatavad ühendid on orgaanilised ained, sh asendatud alkaanid. Järgnevas tabelis on kujutatud mõnede selliste ühendite struktuurivalemid. Ained **A** (kloroform) ja **B** võeti narkoosiainena kasutusele 19. sajandi keskpaigas, täna kasutatakse nende asemel mh aineid **E** (desfluraan) ja **F** (halotaan). Ainetel **C** ja **D** on antiseptiline (desinfitseeriv) toime. Ainet **G** kasutatakse salvides, aga ka silmarõhu vähendamiseks ning lahtistites. Aineid **H–J** kasutatakse sünteesides, ainet **H** mitmete ravimite valmistamiseks, ainet **I** fluoreeritud vereasendaja (sünteeetilise vere) Fluosoli põhikomponendi PFTBA sünteesiks, ainet **J** valuvaigistava toimega prokaiini (novokaiini) sünteesiks.

1. Koostage ainete **A–J** süstemaatilised nimetused. (5)

Aine	Struktuurivalem	Aine	Struktuurivalem
A		F	
B	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	G	
C	$\text{HO—CH}_2\text{—CH}_3$	H	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$
D		I	
E		J	

2. Ühendid **A–J** sisaldavad erinevate aineklasside funktsionaalrühmi. Kirjutage vastavate ühendite täht või tähed. **(1)**
- 2.1. sisaldavad amiinide tunnust
- 2.2. sisaldavad eetrite tunnust
3. Tabelis on nelja ravitoimega asendatud alkaani nimetused. Kujutage ühendid **K– N** graafiliselt. **(4)**

Aine	Nimetus	Kasutamine
K	1,1,1-trikloro-2-metüülpropan-2-ool	klorobutanool põletikuvastase, antimikroobse ja valuvaigistava toimega
L	2-amino -2-(hüdrosümetüül)propan-1,3-diool	tris (THAM) metaboolse atsidoosi ravi
M	5-metüül-2-(propan-2-üül)tsükloheksaan-1-ool [2-isopropüül-5-metüültsükloheksaan-1-ool]	mentool pindmist valu vaigistava ning antibakteriaalse toimega
N	2-kloro-2-(difluorometoksü)-1,1,1-trifluoroetaan [(1-kloro-2,2,2-trifluoroetüül)difluorometüüleeter]	isofluraan narkoosiaine

2. (10)

Aine A on mandlilõhnaga vedelik ($\rho = 1,042 \text{ g/cm}^3$), mida kasutatakse lähteainena mitmesugustes sünteesides ja lõhnaainena parfümeeriatööstuses. Aine A on ka üheks produktiks luuviljaliste puuviljade seemnetes sisalduva amügdaliini hüdroolüüsil.

10 ml aine **A** reageerimisel hõbe(I)oksiidiga moodustus kolvi seintele 21,23 g hõbeda sadet (reaktsioon **I**).

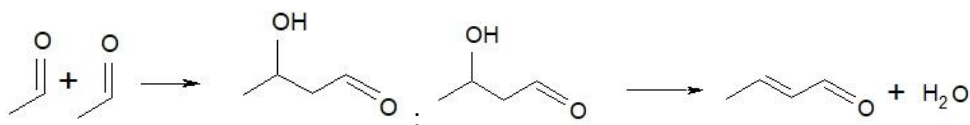
Sünteesiliselt saadakse ainet **A** bensaalkloriidi (diklorometüülbenseeni) hüdroolüüsil (reaktsioon **II**) ja tolueeni mittetäielikul oksüdatsioonil (reaktsioon **III**).

Õhuhapniku ja katalüsaatorite juuresolekul tekib ainest **A** aine **B** (reaktsioon **IV**).

Ainega **A** samasse aineklassi kuuluvad ühendid reageerivad happelise katalüsaatori juuresolekul kergesti alkoholidega moodustades poolatsetaale (reaktsioon **V**) ja atsetaale (reaktsioon **VI**).

Ainele **A** on iseloomulikuks ka aldoolkondensatsiooni reaktsioon, kus aldehüüdide molekulid võivad lahjendatud leeliste või mineraalhapete lahuste juuresolekul liituda. Tekkinud aine dehüdraatimisel moodustub küllastamata aldehüüd.

Näiteks:



Aine **A** ja aine **C** vahelist aldoolkondensatsiooni (reaktsioon **VII**) kasutatakse kaneelaldehüüdi **C₆H₅ – CH = CH – CHO** saamiseks (reaktsioon **VIII**).

1. Kirjutage võrrand reaktsiooni **I** kohta ja tuvastage arvutustega aine **A**. (2)
2. Kirjutage reaktsioonide **II**, **III** kohta keemilised võrrandid. (1,5)
3. Kirjutage võrrand reaktsiooni **IV** kohta ning määrake süsiniku aatomi oksüdatsiooniaste ainete **A** ja **B** funktsionaalrühmas. Mis protsessiga on tegemist selle reaktsiooni kulgemisel? (1,5)
4. Märkige aine **A** ja metanooli funktsionaalses rühmas osalaengud (elektrofiilsed ja nukleofiilsed tsentrid) (**1**) ning kirjutage reaktsioonivõrrandid **i**) poolatsetaali (reaktsioon **V**) (**1**) ja **ii**) atsetaali (reaktsioon **VI**) (**1**) moodustumise kohta aine **A** ja metanooli vahelisel reaktsioonil (*nukleofiil ühineb elektrofiiliga!*).
5. Uurige kaneelaldehüüdi molekulivalemit ja tuvastage lähteainena kasutatav aine **C**. Kirjutage keemilise reaktsiooni võrrandid **iii**) aldoolreaktsiooni (reaktsioon **VII**) (**1**) ja **iv**) kaneelaldehüüdi (reaktsioon **VIII**) (**1**) moodustumise kohta.

3.(10)

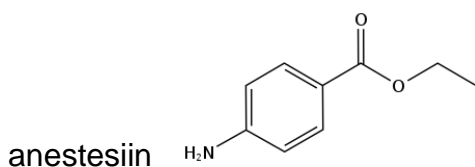
Areenidele on iseloomulikud elektrofiilsed asendusreaktsioonid. Tähtsad vaheühendid paljude keemiatoodete valmistamisel on aromaatsed nitroühendid. Nitreerimiseks kasutatav *nitreerimisseg* koosneb kontsentreeritud lämmastikhapest ja väävelhapest.

Nitreerimisseg toimub reaktsioon: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

Kui reaktsioone viiakse läbi asendatud benseenidega, tuleb arvestada sellega, et benseenituumas sisalduv asendaja suunab järgmise asendaja teatavasse kindlasse asendisse. Nii näiteks suunab alküülrühm järgmise asendaja 2,4 (orto-, para-) asendisse, aga nitro- ja karboksüülrühm asendisse 3 (meta-).

1. Kavandage skeemid

- i) *p*-nitrobensoehappe (**1**) ja *m*-nitrobensoehappe saamiseks (**1**) lähtudes toluenist.
2. Nimetage osake, mis atakeerib aromaatsset tuuma. (**1**)
3. Mis ülesanne on väävelhappel *nitreerimisseg*us? (**2**)
4. Juba 1902. aastast on meditsiinis paikse tuimestusvahendina kasutusel preparaat



i) Uurige anestesiini struktuurivalemit, leidke funktsionaalrühmad ja kavandage 4-etapiline skeem anestesiini sünteesiks nafta töötlemisel saadud toluuenist. (2)

ii) Kirjutage iga etapi produkti süstemaatiline nimetus. (2)

iii) Andke nimetus igas etapis toimuvale keemilisele protsessile. (1)

4. (10)

100 ml tugeva happe (HCl), nõrga happe (CH₃COOH, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), tugeva aluse (NaOH) ja nõrga aluse (NH₃ · H₂O, $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$) lahuste omavahelisel kokku valamisel saadi mitmesuguste pH väärtustega lahused.

	HCl lahus c = 0,1000 M	NaOH lahus c = 0,1000 M	CH ₃ COOH lahus c = 0,2000 M	NH ₃ ·H ₂ O lahus c = 0,2000 M
HCl lahust c = 0,1000 M	-	A	B	C
NaOH lahus c = 0,1000 M	A	-	D	E
CH ₃ COOH lahus c = 0,2000 M	B	D	-	F
NH ₃ ·H ₂ O lahus c = 0,2000 M	C	E	F	-

Puhverlahuse puhul arvutatakse lahuse pH Henderson - Hasselbalch'i võrrandi järgi:

$$pH = pK_a + \log \frac{A^-}{HA} ; pOH = pK_b + \log \frac{BH^+}{B} ; pH + pOH = 14,00$$

1. Kirjutage antud lahuste vahel toimuvate reaktsioonide võrrandid. (2)

2. Kirjutage tabelis olevate tähtede **A - F** alla nende ainete keemilised valemid, mis on lahuses peale lähteainete kokku valamist ja märkige, mis tüüpi ühenditega on tegemist: hapete segu või aluste segu, puhverlahus või soola lahus. (3)

3. Arvutage puhverlahuse pH (nõrk alus/ nõrga aluse sool). (2)

4. Arvutage puhverlahuse pH (nõrk hape/ nõrga happe sool). (2)

5. Kirjutage nõrga happe ja nõrga aluse soola hüdrolüüsi võrrand. (1)