

2014/15 õ.a. keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
11.–12. klass

1. Butaan- ehk võihape on kibeda maitse, ebameeldiva lõhna, kergelt magusa järelmaitsega ühend, mida leidub piimas (eriti kitse- ja lambapiimas), võis ja juustus. See on ka põhiline aine, mis annab inimese oksele iseloomuliku ebameeldiva lõhna.

a) Looduses sünteesitakse võihapet glükoosist ($C_6H_{12}O_6$). Kirjuta glükoosist võihappe saamise reaktsioonivõrrand teades, et muid lähteained vaja ei ole ning lisaks eraldub protsessi käigus veel kaks gaasi.

b) Võihappe sisaldus kitsejuustus on ühtedel andmetel umbes 1,10 mg ühe grammi juustu kohta. Arvuta, mitu glükoosimolekuli oleks sellisel juhul tarvis 100 g juustus oleva võihappe biosünteesiks.

c) Võihappe metüülester on erinevalt hapest endast meeldiva õunalõhnaga. Paku välja kaks erinevasse aineklassi kuuluvat ühendit, mille reaktsioonil butaanhappega tekiks vastav metüülester.

d) Paku välja veel kaks võimalust, kuidas ilma butaanhapet esterdamata selle lõhna neutraliseerida saaks.

e) Butaanhappe keemistemperatuur on 164 °C. Kuigi metüülbutanaadi molekulmass on suurem, keeb see juba 102 °C juures. Selgita, millest on tingitud nende keemistemperatuuride erinevus. (10)

2. Aminohapped on valkude koostisosadeks, kusjuures nende järjekord valkudes on otseselt defineeritud pärilikkusekandja DNA poolt. Enamik elusorganismide poolt kasutatavaid aminohappeid on α -aminohapped. Kõige lihtsam neist on glütsiin, mille kõrvalrühmaks on vesinik. Aminohapete ja nendest moodustunud valkude kogulaeng organismi eri osades sõltub erinevate funktsionaalsete rühmade laengutest ühendis. Näiteks on α -aminohapete α -süsinikuga seotud karboksüülhappe rühmadest enamik deprotoneerunud ($-COOH \rightarrow -COO^-$) kui $pH > 3$ ja α -süsinikuga seotud aminorühmadest enamik deprotoneerunud ($-NH_3^+ \rightarrow -NH_2$) kui $pH > 11$. α -aminohapete kõrvalrühmade laeng sõltub konkreetsest kõrvalrühmast. Glutamiinhappe kõrvalrühm ($-CH_2CH_2COOH$) deprotoneerub kui $pH > 4$. Inimkehale loomulik pH on enamasti vahemikus umbes 6-7,5, kuid näiteks maos on pH normaalselt 1,5-3,5.

a) Kirjuta dipeptiidi teke glütsiini ja glutamiinhappe vahel, kasutades struktuurvalemeid (lihtsustatud, graafiline või täielik). Seejuures ei osale peptiidsideme moodustumisel glutamiinhappe kõrvalrühma happerühm.

b) Leida glütsiini ja punktis a) moodustunud ühendi kogulaengud juhul kui $pH=1,5$; 3,5 ja 7,3. Arvesta, et peptiidsidemes olevad lämmastikud ei protoneeru. (9)

3. Viimasel kümnendil on arendatud mitmeid energiasalvestite prototüüpe. Ühed huvipakkuvad neist on sulametall-akud, mis koosnevad kahest erineva tihedusega vedelast metallist, mida eraldab elektrolüüdikiht (Joonis 1). Mida negatiivsem on aatomi või iooni standardpotentsiaal (E^0), seda tugevam redutseerija ta on. Valmistati aku, kus sulametalli A ja sulametalli B ruumalad olid võrdsed. Lisatud kergema elemendi moole oli raskema elemendiga võrreldes 1,21 korda rohkem. Veel on teada, et kahe metalli molaarmasside vahe on 97,45 g/mol.

a) Milliseid sulasoolasid (Tabel 1) peale KBr võiks veel kasutada vedelmetall-akus?

b) Milline metallifaas käitub vooluallikas anoodina ja milline katoodina?

c) Mis metallid on A ja B? Ära unusta korrektset arvutuskäiku!

Joonis 1

A	• $\rho=1,58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
	• $E^0=-2,70 \text{ V}$
KBr	• $\rho=2,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
B	• $\rho=6,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
	• $E^0=+0,10 \text{ V}$

Tabel 1

valem	$\rho \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3})$
NaF	1,95
NaCl	1,56
UF ₄	6,59
KI	2,45
KCl	1,53

(10)

4. Põdrasarvesoola X on ammunistest aegadest kasutatud nii nuuskoolana kui küpsetuspulbrina. Keemilise koostise poolest on põdrasarvesool tegelikult kahe soola, A (massiprotsendiline koostis 24,6% N; 8,8% H; 10,5% C; 56,1% O) ja B (massiprotsendiline koostis 17,7% N; 6,3% H; 15,2% C; 60,8% O) segu. Sool A on ebastabiilne juba toatemperatuuril ning muundub kergesti soolaks B. Sool B laguneb temperatuuril üle 35 °C, andes kolm binaarset ühendit. Vanasti toodeti põdrasarvesoola tõepoolest punase hirve sarvedest. Sarvede põhikomponentideks on kollageen (valk brutovalemiga $C_{1015}H_{1544}N_{270}O_{315}S_{12}$).

a) Identifitseeri arvutuslikult ainete A ja B valemid ning anna neile nimetused.

b) Kirjuta aine B termilise lagunemise võrrand.

c) Mis põdrasarvesoola omadustel põhineb selle kasutamine i) nuuskoolana, ii) küpsetuspulbrina?

d) Oletame, et punase hirve sarv sisaldab massi järgi 20% kollageeni ning et 40% kollageenis sisalduvatest lämmastikuaatomitest on võimalik keemiliselt üle

viia sellise põdrasarvesoola koostisse, milles soolade **A** ja **B** hulgad suhtuvad kui 1:1. Mitu grammi põdrasarvesoola on sel juhul võimalik saada ühest sarvest, mis kaalub 1 kg? **(12)**

5. Purpurne aine **A**, mida kasutatakse orgaanilises keemias oksüdeerijana, sisaldab metallilist siirdeelementi **X**. Redutseerudes tugevalt happelises keskkonnas, saab **X** 5 elektroni ning tekib ioon **B**. Keemiahuviline õpilane tahtis aine **A** omadusi kinnitada ning tegi selle tarbeks mõned reaktsioonid. Esmalt lisas ta kolbi 20 ml 5 M väävelhapet, 150 ml 16% etaandihappe lahust ja 12 mmol ainet **A**. Reaktsioonisegu mullitas mõnda aega, kuid soovitud produkti ei tekkinud. Järgmiseks katseks võttis õpilane 40 ml 40 vol% viina ($\rho(\text{etanool}) = 789,00 \text{ kg/m}^3$), lisas sinna 420 mmol ainet **A** ja 120 ml 5 M väävelhapet. Seekord reaktsioon õnnestus ning õpilane sai edukalt happelise ühendi **C** saagisega 69%.

a) Kirjuta **A**, **X**, **B**, **C** brutovalemid ja nimetused.

b) Kirjuta **A** redutseerumise poolreaktsioon ioonkujul happelises keskkonnas.

c) Kirjuta mõlema katse reaktsiooni täielik tasakaalustatud võrrand.

d) Leia produkti **C** mass. **(11)**

6. Alkeenide dihidroksüülimine on oluline reaktsioon orgaanilistes sünteesides. Seda reaktsiooni on võimalik teostada nii *cis*- (mõlemad hüdroksüülrühmad liituvad kaksiksidemele samalt poolt), kui ka *trans*-selektiivsusega (üks hüdroksüülrühm liitub kaksiksidemele ühelt ning teine teiselt poolt).

a) Kas tsüklopenteenis on võimalik kaksiksideme *cis-trans* isomeeria? Miks?

b) Kui tsüklopenteeni oksüdeerida OsO_4 abil, toimub *cis*-dihüdroksüülimine. Tsüklopenteeni reaktsioonil H_2O_2 -ga happelises keskkonnas toimub *trans*-dihüdroksüülimine. Kirjuta need 2 reaktsiooni, näidates produktide stereokeemiat kiraalsete süsinike juures!

c) Kirjuta 4-metüülsüklopent-1-eeni *cis*- ning *trans*-dihüdroksüülimise skeemid. Iga reaktsiooni jaoks joonista kõikide võimalike produktide struktuurid, näidates stereokeemiat (mõttele ruumiliselt!). **(8)**