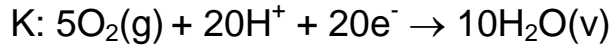
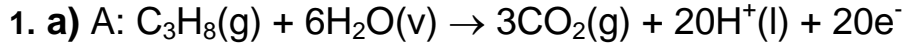


Valikvõistluse ülesannete lahendused

17. aprill 2002, Tartu



b) $\Delta S^\circ = 3 \cdot 222,3 + 4 \cdot 84,0 - 290,6 - 5 \cdot 212,8 = -351,7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

$\Delta G^\circ = -3 \cdot 394,6 - 4 \cdot 225,1 - 5,1 = -2089,3 \text{ kJ/mol}$

c) $E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{2089,3 \cdot 10^3}{20 \cdot 96485} = 1,08 \text{ V}$

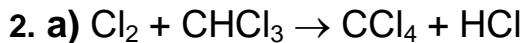
$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S^\circ}{nF} = -\frac{351,7}{20 \cdot 96485} = -1,8 \cdot 10^{-4} \text{ V/K}$

d) $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = -n \cdot F \cdot E + T \cdot n \cdot F \frac{dE}{dT}$

$-n \cdot F \cdot E = -2089,3 \text{ kJ/mol}$

$T \cdot n \cdot F \frac{dE}{dT} = -131,2 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H^\circ = -2220,5 \text{ kJ/mol}$



b) Limiteeriva staadiumi järgi

$$v = \frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2[CHCl_3][Cl^*], \text{ kus } [Cl^*] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [Cl_2] \right)^{1/2}$$

Seega kineetiline võrrand

$$v = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [CHCl_3][Cl_2]^{1/2} = k[CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$$

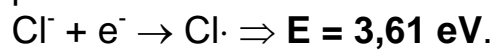
c) $E^* = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$

$$E^* = \frac{8,314 \cdot 2,3 \cdot 0,602}{0,002915 - 0,002755} = 72,0 \text{ kJ/mol}$$

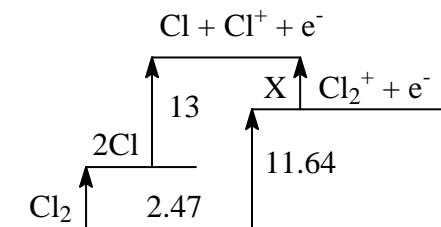
3. a) Ülesandes on antud järgmise protsessi soojusefekt:



Kloriid-iooni ionisatsiooni energia on sellele vastupidine protsess ehk



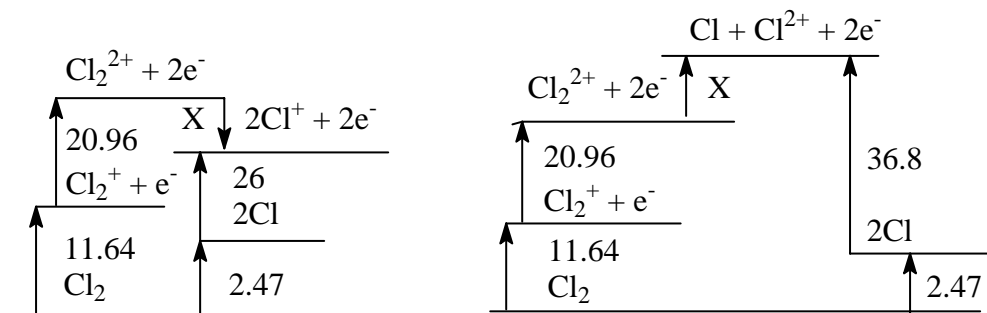
b) $\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}$



$$\mathbf{X = (13 + 2,47) - 11,64 = 3,83 \text{ eV}}$$

c) Võimalikud mehhanismid:

- i. i) $\text{Cl}_2^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^+$
- ii) $\text{Cl}_2^{2+} \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^{2+}$



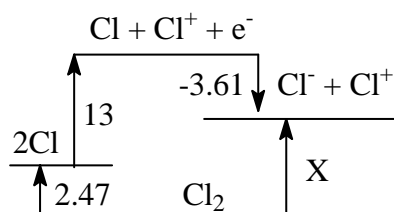
$$X_i = (2,47 + 26) - 32,6 = -4,13\text{eV} \quad X_{ii} = (36,8 + 2,47) - 32,6 = 6,67\text{eV}$$

kuna **(i)** on eksotermiline protsess, siis ta on eelistatud.

d) ülesanne andmetest:

homolüütilise sideme katkemise soojusefekt on 2,47eV.

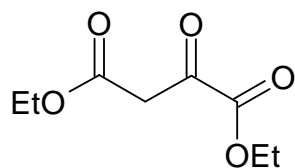
Heterolüütilise sideme katkemise soojusefekti leiame reaktsioonist



$X = (2,47 + 13) - 3,61 = 11,86\text{eV}$, mis palju suurem, kui homolüütilise sideme katkemise soojusefekti väärtus (**2,47eV**). See tähendab, et **eelistatud on homolüütiline sideme katkemine** ehk $Cl_2 \rightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$.

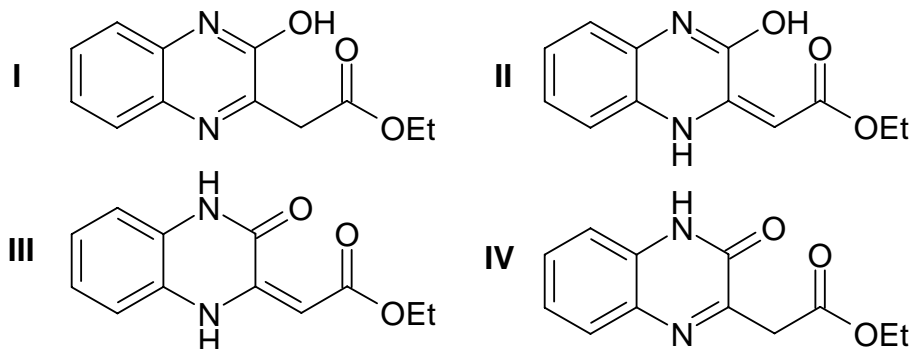
4.

a). i). Ühend **A**



ii). EtOAc on metüleenkomponent ning (COOEt)₂ on karbonüülkomponent

b). i). Ühendi **B** mõned tautomeersed vormid:

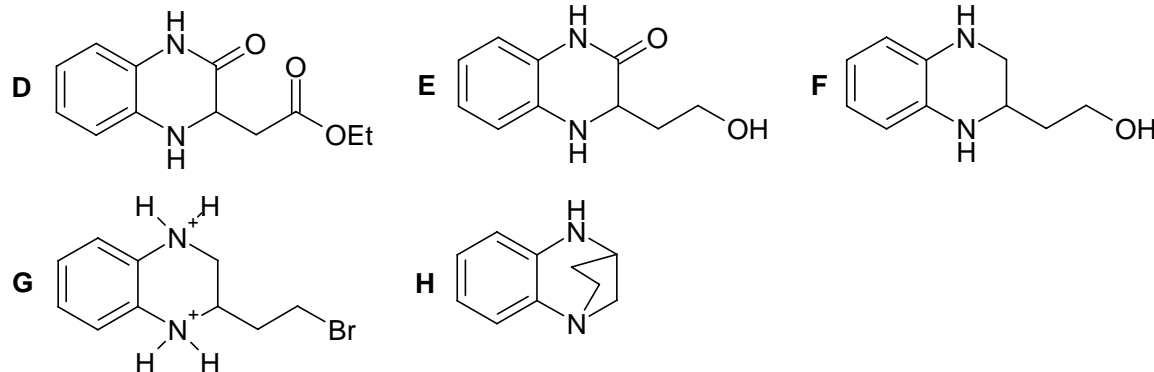


ii). Vorm **I**

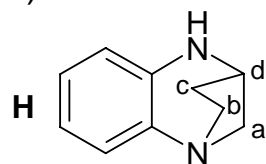
c). i). Kuna puudub CH₂COOEt signaal ja esineb kaks C=O neeldumist IP alas, siis sobib vaid struktuur **III**.

ii). 1.10 – CH₃, 4.15 – CH₂ (etüülrühm), 5.55 – CH=C. IP (vt. ülespool).

d). i).



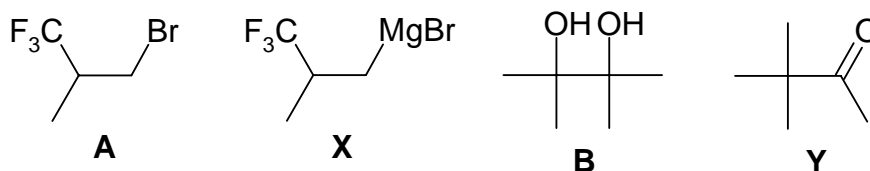
ii).



2.06 – c, 3.12 – a ja b koos, 3.87 – d, 4.15 – NH, 6.8 –aromaatika.

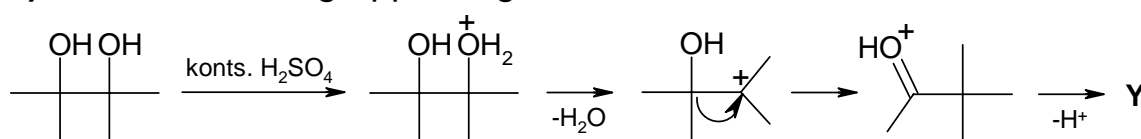
5.

a). i)

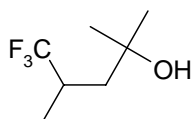


ii) Ühendi **Y** struktuur tuleneb otse selle ^1H NMR spektrist, ei ole vaja isegi pinakoliinumbergrupeeringu teada. Brutovalem sisaldab 12 prootonit ning singlettide intensiivsuste suhe on 3:1, järelkult on ühte tüüpi 9H ja teist tüüpi 3H. Signaal 1.15 ppm juures vastab kolmele tavalisel alifaatsele metüülile ehk *tert*-butüülile. Signaal 1.95 ppm juures vastab metüülile, mis asub elektronegatiivse rühma juures. Brutovalemist jääb selleks $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3 = \text{CO}$.

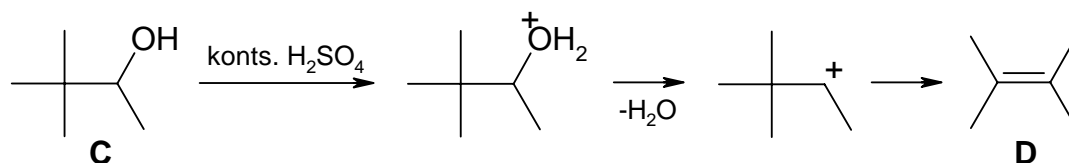
iii) Pinakoliinumbergrupeering:



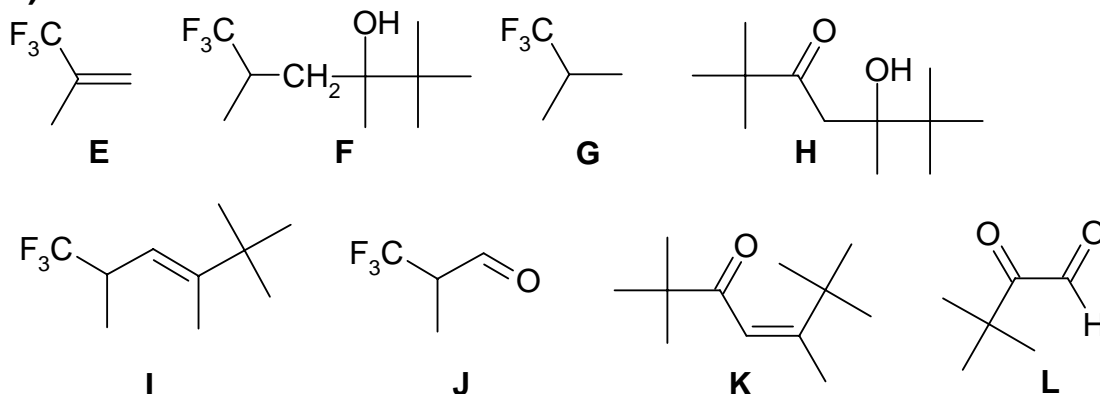
b).



c). i) ja ii) retropinakoliinumbergrupeering

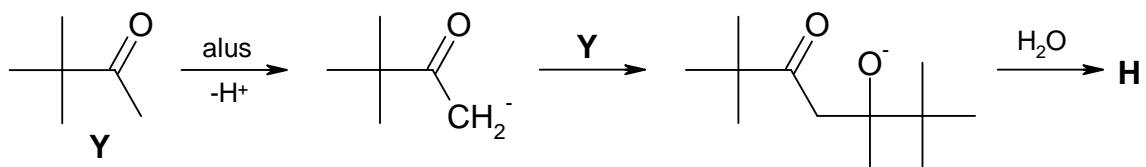


d).



e). i) Redutseerimisprotsessi tulemusena tekib esialgu ühendist **Y** $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{OMgBr}$ ning pärast veega töötlemist aine **C**. Grignardi reagentidest tekkis alkeen **E**.

ii) Ühend **H** tekkis aldoolkondensatsiooni tulemusena.



Alusena või toimida nii Grignardi reagent ise, kui ka ühendist **Y** redutseerimisprotsessi tulemusena tekkinud $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{OMgBr}$ (vt. eelmine küsimus).

iii) Probleem on selles, et võrreldes atsetooniga, on ketoon **Y** rohkem steeriliselt takistatud

f). Aldehüüdi prooton **COH**

g). Tekib neli stereoisomeeri ning diastereomeeridel on erinevad signaalid. Kokku on neid kaks 1:1.

6.

- 1) $\text{KMnO}_4/\text{OH}^-$
- 2) Zn/HCl
- 3) konts. H_2SO_4
- 4) SOCl_2
- 5) NaBH_4

7.