



26. BALTI KEEMIAOLÜMPIAAD

Riia, Läti

13.–15. aprill 2018

TEORIAVOOR



Riga Technical University

<https://www.rtu.lv/en>



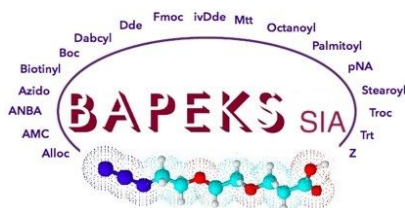
JSC OlainFarm

<http://olainfarm.lv/>



Biosan

<https://www.biosan.lv/en>



Bapeks

<http://www.bapeks.com/>



Bauskas alus

<https://bauskasalus.lv/en/products/non-alcoholic-drinks>

“Back to where it all began”

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Perioodilisustabel

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Üldised juhised

Siin on 24 leheküljel (sh vastuste lehed) toodud teoreetilise vooru ülesanded, mida on kokku 6.

- Kirjuta oma kood igale leheküljele vastustelehel.
- Ülesannete lahendamiseks on 5 tundi. Alusta **kohe**, kui antakse **START** märguanne.
- Kõik vastused tuleb kirjutada vastavatesse kastidesse. Kõike, mis on kirjutatud mujale, ei hinnata. Mustandina võite kasutada lehtede teisi pooli.
- Kirjuta vastavatesse kastidesse vajaduse korral ka asjakohased arvutused. Täispunktid saab õigete vastuste (arvud ja ühikud) eest ainult siis, kui lahenduskaik on näidatud.
- Kui on antud käsk "STOPP", pead Sa lõpetama töö (sh vastuste lehtede täitmise) koheselt.
- Ära lahku oma kohalt enne, kui juhendajad lubavad.

Konstandid ja valemid, mida võib vaja minna

Avogadro arv, $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmanni arv, $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Universaalne gaasikonstant, $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Valguse kiirus, $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Plancki konstant, $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Faraday arv, $F = 9,64853399 \cdot 10^4 \text{ C}$

Elektroni mass, $m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Standardne rõhk, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosfäärirõhk, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

Celsiuse skaala nullpunkt, $273,15 \text{ K}$

1 pikomeeter (pm) = 10^{-12} m ; 1 Å = 10^{-10} m ; nanomeeter (nm) = 10^{-9} m

1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

1 amu = $1,66053904 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Ideaalgaasi olekuvõrrand: $PV = nRT$

Entalpia: $H = U - PV$

Gibbsi vabaenergia: $G = H - TS$

Entroopiamuut: , kus q_{rev} on pöörduva protsessi soojus
(ideaalgaasi isotermilise paisumise jaoks)

Nernsti võrrand:

Footoni energia: Lambert-Beer'i seadus:

Integreeritud kiiruse võrrandid

Null järku: Esimest järku:

Teist järku:

Arrheniuse võrrand:

Ülesanne 1. Nobeli medalid

8 punkti

1930ndatel smuugeldasid Saksamaal elav juudi päritolu teadlane James Franck ja Hitleri kriitik Max von Laue üle Taani piiri Nobeli medaleid, mis viidi hoiule Niels Bohri laborisse. Kui 1940. aasta aprillis vallutasid natsid Kopenhaageni, olid medalid ja nende valvaja ohus. Üks laboris olnud ungarlasest teadlane, George de Hevesy, võttis enda ülesandeks nende peitmise. Medalite aeda maha matmise asemel otsustas ta kasutada keemilist trikki.

Ta lahustas medalid kuningvees (3:1 segu kontsentreeritud vesinikkloriidhappes ja lämmastikhappes) ning moodustasid kulda sisaldav monovalentne anioon **A** (koordinatsiooniarv 4) ja gaas **B** ning hüdrooniumioon ja vesi. Saadud oranži lahust sisaldavale vaadile kirjutati peale "*aqua regia*" ning anum peideti labori teiste kemikaalide sekka. Kuigi sissetungijad kammisid labori põhjalikult läbi, ei leitud medalitest jälgegi ning nii suudeti neid hoida aastaid lahustatud kujul peidus. On teada, et **B** esineb samaaegselt läbipaistva vedeliku **C**-ga, mis hakkab domineerima jahtumisel.

Kulla taastamiseks keedeti lahusest välja liigne kuningvesi ja saadi jääkprodukt. See taaslahustati vesinikkloriidhappes, et redutseerida alles jäänud lämmastikhape ning hapete segu keedeti uuesti välja. Igal redutseerival sammul tekib vesi ja kahe gaasi kollane segu: **D** ja üheelemendiline **E**. **D** laguneb edasi **E**-ks ja **F**-ks, mis spontaanselt oksüdeerub atmosfäärihapnikus gaas **B**-ks. Vesinikkloriidhappe lisamise ja aurustamise protseduuri korrati kuni tekkis tugev hape **G** (kollakas-oranž kristalne tahkis), mis vees lahustamisel vabastab **A**. Seejärel pandi **G** reageerima naatriumpürosulfiti ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) vesilahusega, et kuld saaks välja sadeneda pruuni pulbrina. Kõrvalproduktidena tekkisid vesinikkloriidhape ja **H** ($w_{\text{Na}} < 40\%$). Kullasade vormiti uuesti Nobeli medaliteks, mis anti üle nende õiguspärastele omanikele aastal 1952.

a) Kirjutage **A–G** valemid.

A:	B:	C:	D:
E:	F:	G:	H:

Kirjutage kõigi eelmainitud reaktsioonide tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid.

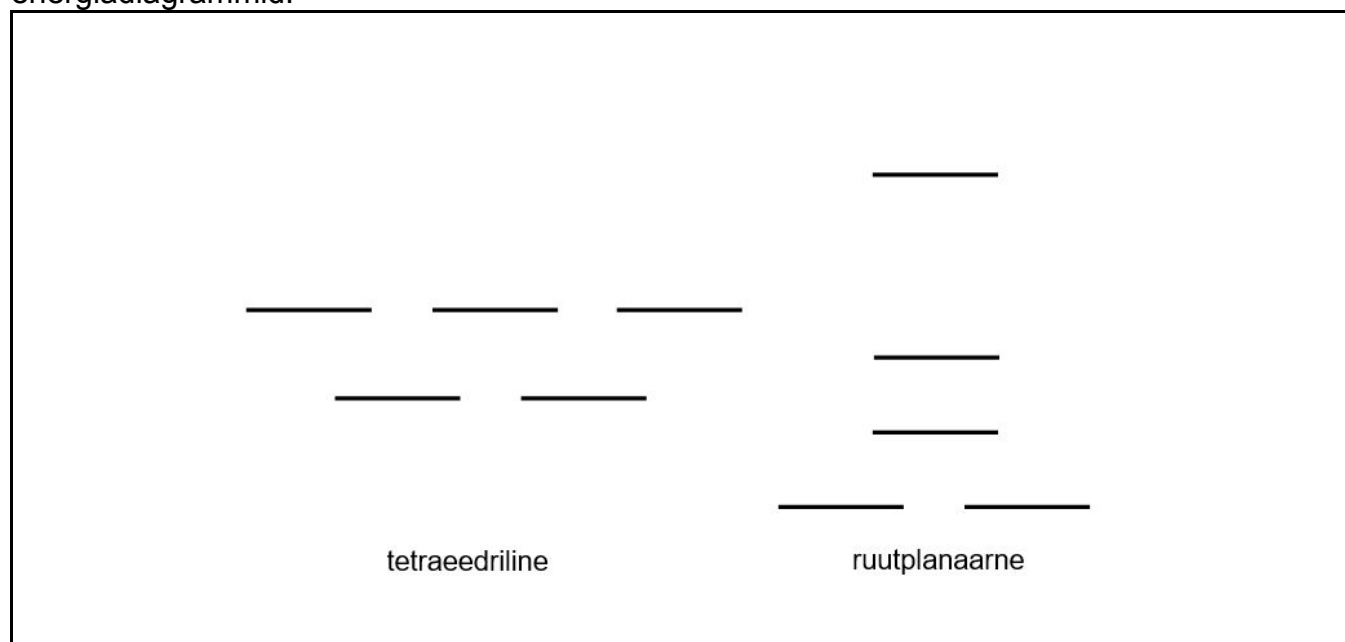
--

b) Joonistage ühendite **B**, **C** ja **D** Lewise struktuurid, märkides ära ka formaalsed laengud. Määrake ühendite geomeetria N-tsentrites ja vajadusel ka üldine geomeetria, kasutades VSEPR teooriat.

B	C	D
N-tsentri geomeetria (märkige õige vastus): <input type="radio"/> lineaarne <input type="radio"/> kõver <input type="radio"/> kolmnurktasapinnaline <input type="radio"/> püramidaalne	N-tsentri geomeetria (märkige õige vastus): <input type="radio"/> lineaarne <input type="radio"/> kõver <input type="radio"/> kolmnurktasapinnaline <input type="radio"/> püramidaalne	N-tsentri geomeetria (märkige õige vastus): <input type="radio"/> lineaarne <input type="radio"/> kõver <input type="radio"/> kolmnurktasapinnaline <input type="radio"/> püramidaalne

Ühendid, mille koordinatsiooniarv on 4, on kas tetraeedrilised või ruutplanaarsed. All on toodud selliste ühendite *d*-orbitaalide energiadiagrammid.

c) Täitke ionis **A** oleva kulla-aatomi kohta tetraeedrilise ja ruutplanaarse ühendi energiadiagrammid.



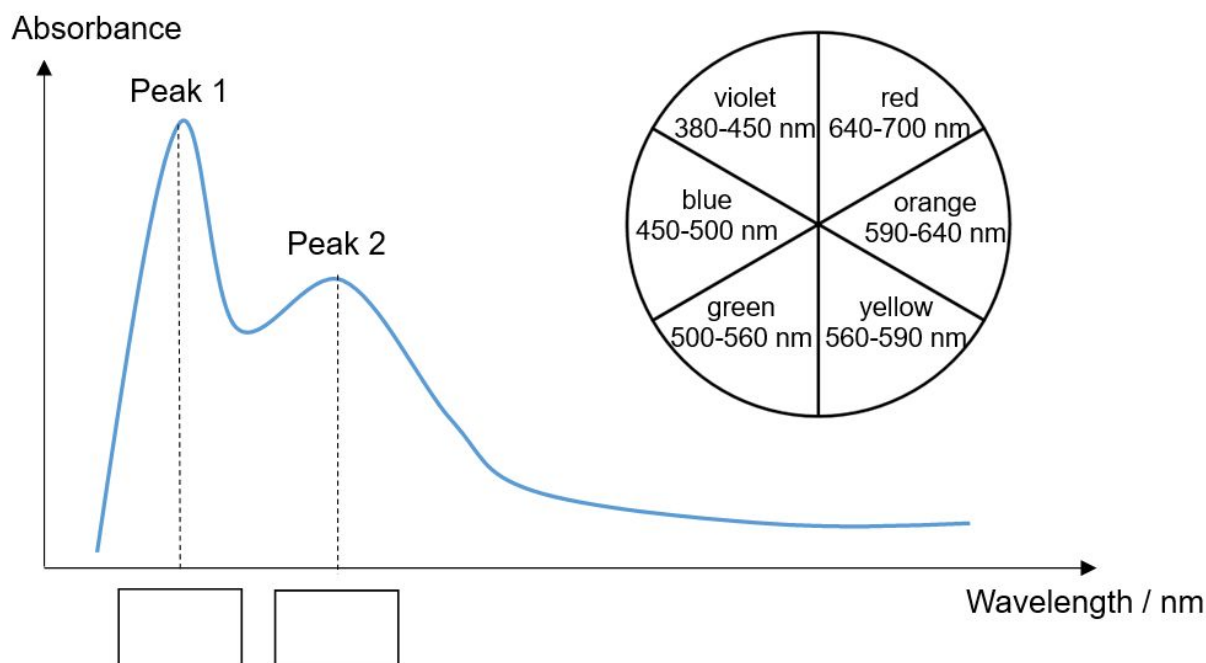
Kui Niels Bohr polnud hõivatud põgenike aitamisega, panustas ta innukalt keemiavaldkonna arendamisse. Tema järgi on nime saanud magnetiline moment ehk Bohri magneton (μ_B). Ühendi ainult spinnist sõltuva magnetilist momenti Bohri magnetonides saab hinnata valemiga $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, kus n on paardumata elektronide arv.

Õpilase kood: 1 8

d) Teades, et **A** on diamagnetiline, määrake tema geometria. Mis on teise isomeeri ainult spinnist sõltuv magnetiline moment?

Ühendi **A** geometria:

e) All on toodud **A** lahuse UV-vis spektri visand. Teades, et ühendi värskest tehtud lahus on kahvatukollane, märkige abstsissil olevatesse kastidesse piikide 1 ja 2 jaoks hinnangulised lainepikkused. Kasutage juuresolevat värvide ratast.



f) Pakkuge ülaltoodud piikidele 1 ja 2 vastavate ergastatud olekute jaoks välja elektronstruktuurid, kasutades küsimuses c) väljatoodud korrektseid *d*-orbitaali energiadiagramme. Märkus: molekuli üldine spin peab säilima optilisel ergastamisel.

Piik 1

Piik 2

Ülesanne 2. Oksüdatsiooniastmega III metallide keemia

12 punkti

Metallide **X**, **Y** ja **Z** aatomitel on sarnane aatomiraadius (~0,144 nm). Nende tihedused on vastavalt 2,7; 10,5 ja 19,3 g/cm³. Nende tüüpilised oksüdatsiooniastmed on vastavalt III, I ja III.

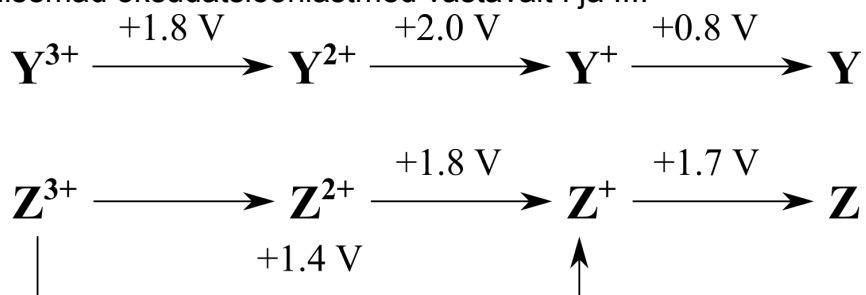
a) Arvutage nende metallide molaarmassid ja tuvastage **X**, **Y** ja **Z**.

$M(\mathbf{X}) =$

$M(\mathbf{Y}) =$

$M(\mathbf{Z}) =$

b) Kasutades Latimeri diagrammil olevaid andmeid, tõestage arvutustega, et vesilahustes on **Y** ja **Z**-i kõige stabiilsemad oksüdatsiooniastmed vastavalt I ja III.



Standardset reduktsioonipotentsiaali Me^{n+} jaoks saab umbkaudselt hinnata:

$$E^\circ = (\Delta H_{\text{aatom}} + \Delta H_{\text{ioon}} + \Delta H_{\text{hydr}})/(nF) - 4,52 \text{ V}$$

kus ΔH_{aatom} on Me aatomiteks lõhustamise entalpiamuut, ΔH_{ioon} on ionisatsioonienergia summa ja ΔH_{hydr} on Me^{3+} katiooni hüdratsioonienergia.

c) Märkige ristiga õige oletus ülaltoodud võrrandi tuletamise kohta.

- $\Delta G = -nFE^\circ$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| \ll |T\Delta S|$
 $\Delta G = -nFE^\circ$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$
 $\Delta G = -nFE^\circ$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| = |T\Delta S|$

d) Kasutades alltoodud termodünaamilisi andmeid, arvutage X^{3+} , Z^{3+} , Fe^{3+} ja Sc^{3+} jaoks E° . Kirjutage X , Z , Fe ja Sc elektrokeemiline pingerida.

ioon	ΔH_{aatom} (kJ/mol)	ΔH_{ioon} (kJ/mol)	ΔH_{hydr} (kJ/mol)
X^{3+}	326	5139	-4525
Z^{3+}	368	5763	-4420
Fe^{3+}	415	5281	-4265
Sc^{3+}	378	4257	-3795

$$E^\circ(X^{3+}/X) =$$

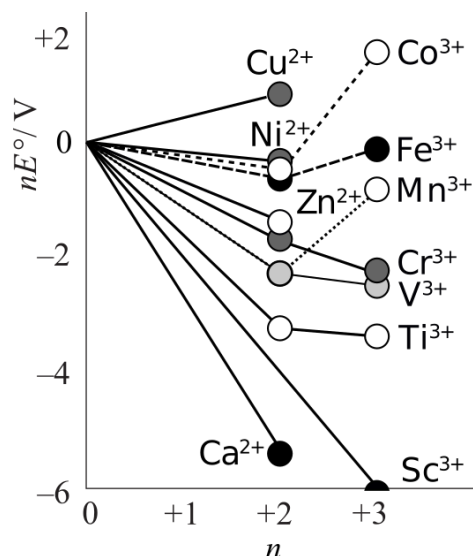
$$E^\circ(Z^{3+}/Z) =$$

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe) =$$

$$E^\circ(Sc^{3+}/Sc) =$$

Pingerida:

Joonisel on Frosti diagrammina kokku võetud eksperimentaalsed nE° väärtused. Nagu näha võib, on elementidel erinevad eelistused oksüdatsiooniastmete osas. Osaliselt määrab E° väärtuse ΔH_{ioon} väärtus. Üldiselt suureneb perioodis ionisatsioonienergia vasakult paremale varjestusefekti tõttu. Elektronide paardumise ja vahetumise tõttu esinevad siiski ka mõned teised seaduspärad. Üldiselt saab suhtelisi ionisatsioonienergia väärtuseid tuletada analüüsides aatomi elektronide konfiguratsioone.



Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

e) Kirjutage selliste 4. perioodi elementide sümbolid, millel on madalam n -is ionisatsioonenergia (IE) kui neist vasakul oleval elemendil.

suhteliselt madalam 2. IE:

suhteliselt madalam 3. IE:

f) **Y** ja Cu esimene, teine ja kolmas IE on peaaegu samad. Märki faktor(id), mille tõttu on **Y** jaoks oksüdatsiooniaste II vähem eelistatud kui Cu jaoks (vesilahuses).

- Y**²⁺ raadius on suurem kui Cu²⁺ oma
- Y**-i atomiseerimisenergia on madalam kui Cu oma
- Y**-i elektrijuhtivus on suurem kui Cu oma

g) Märkige põhjus(ed), mis seletab(vad), miks **Z**-i kolmas IE on tunduvalt madalam kui **Y**-i oma (ja ka seda, miks **Z** on kollane samal ajal kui **Y** on hall).

- inertne elektronpaar, st $6s^2$ orbitaali kokku tõmbumine relativistliku efekti tõttu
- orbitaali lõhustumine, st orbitaali energiatasemete nihked spinni ja orbitaali interaktsiooni tõttu
- lantaniidide kontraktsioon, st esineb oodatust suurem vähenemine 6. rea elementide ioonraadiuses

h) Kirjutage **X**, **Z**, Fe ja Sc katioonide (laenguga 3+) jaoks reaktsioon jodiidaniooniga (I⁻). $E^\circ(I_2) = +0,54$ V.

X³⁺:

Z³⁺:

Fe³⁺:

Sc³⁺:

Katioonid ei esine lahustes vabade ioonidena, vaid moodustavad hüdraatkomplekse. Ka teised ligandid võivad kompleksühendites veemolekule välja vahetada. Sarnaselt moodustuvad kompleksioonid sulamites ja tahkistes.

i) Joonistage alltoodud kompleksühendite ruumilised struktuurid.

[**X**(H₂O)₆]³⁺

[**Z**(H₂O)₄]³⁺

[**X**F₆]³⁻

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

$[\text{XF}_4]^-$	$[\text{ZF}_4]^-$	$[\text{ZF}_6]^-$
-------------------	-------------------	-------------------

Tahke XF_3 on kuubilise struktuuriga, igas ühikraku nurgas on üks X aatom ja iga serva keskel (kahe X aatomi vahel) üks F aatom. Tahkes ZF_3 -s on Z aatomi koordinatsiooniarv 4. Tahke XCl_3 koosneb tihedalt pakitud kihtidest, kus X aatomi koordinatsiooniarv on 6. Molekulaarne ZCl_3 tahkis koosneb dimeeridest.

j) Määrake ülaltoodud ühendites F ja Cl aatomite koordinatsiooniarv.

	1. tüüpi F/Cl aatomid	2. tüüpi F/Cl aatomid
XF_3		
ZF_3		
XCl_3		
ZCl_3		

k) Joonistage erinevate geomeetriatega X_2Cl_6 , Z_2Cl_6 ja W_2Cl_6 ruumilised struktuurid.

Ülesanne 3. Ära nuta

10 punkti

Sulfurüülkloriid (SO_2Cl_2) on lakrimaator – ta soodustab pisarate teket. Laboris kasutatakse SO_2Cl_2 orgaanilises sünteesis kloori allikana. Järgnevalt mõned sulfurüülkloriidi omadused:

Tavaline sulamistemperatuur $-54,1^\circ\text{C}$

Tavaline keemistemperatuur $69,4^\circ\text{C}$

Reaktsioon veega: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ (reaktsioon 1)

Keemistemperatuurist kõrgemal SO_2Cl_2 laguneb: $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ (reaktsioon 2)

Standardised termodünaamilised omadused (1 bar, 25°C)

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{l})$	-394,1	-314	?
$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	-364,0	-320,0	311,9
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296,8	-300,2	248,2
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0,0	0,0	223,1

Ülesannet lahendades eeldage, et i) kõik gaasid on ideaalsed; ii) protsesside entalpia- ja entroopiamuudud on temperatuurist sõltmatud.

a) 0,10 mooli SO_2Cl_2 lahustati vees ja lahjendati ruumalani $1,0 \text{ dm}^3$. Arvutage saadud lahuse pH. Ionisatsioonikonstandid on: $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCl}) = -6,3$; $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3,0$; $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,92$.

Arvutused:

pH =

b) Ülaltoodud tabelist on puudu $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{l})$ absoluutne entroopia S° . Arvutage selle väärtus.

Arvutused:

$S^\circ(\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{l})) =$

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

c) i) Arvutage **reaktsiooni 2** tasakaalukonstant temperatuuril 350 K.

Arvutused:

K =

ii) Milline järgmistest väidetest on õige tasakaalukonstandi kohta, kui temperatuur tõuseb?

A K tõuseb

B K väheneb

C K ei muutu

d) Sulfurüülkloriidi lagunemine (reaktsioon 2) on 1. järku reaktsioon.

i) Kui vaadata selle reaktsiooni kineetikat kõrgetel temperatuuridel võib pöördsuunalise reaktsiooni jätta kõrvale, sest:

A K väärtus on suur

B K väärtus on väike

Kui lagunemisreaktsioon toimub suletud anumask, tõuseb kogurõhk. Alltoodud tabelis on kirjas kogurõhu muutumine aja jooksul (temperatuuril 600 K). Ajahetkel $t = 0$ s on anumask ainult sulfurüülkloriid.

Aeg (s)	0	11000	24000	40000
Kogurõhk (bar)	1,00	1,215	1,41	1,58

ii) Arvutage selle reaktsiooni kiiruskonstant ja poolestusaeg antud temperatuuril.

Arvutused:

Vastused: **kiiruskonstant:**

poolestusaeg:

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

e) Kui temperatuuri tõstetakse 600-lt 610 K-ni suureneb lagunemisreaktsioonide kiirus 2,0 korda. Arvutage mitu korda on lagunemisreaktsioon kiirem temperatuuril 740 K kui temperatuuril 720 K.

Arvutused:

Vastus:

Ülesanne 4. Metoksüülrühmade titrimetriline määramine

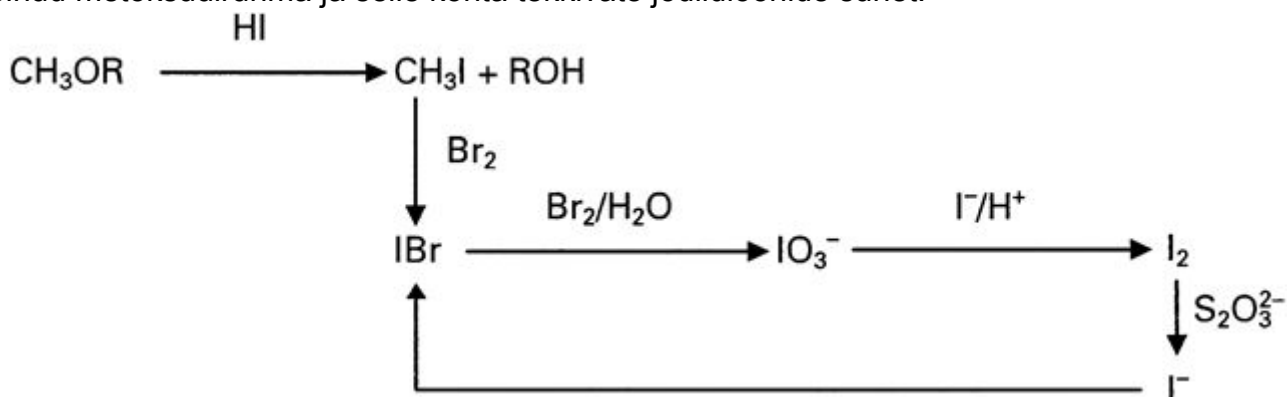
8 punkti

Metoksüülrühmade määramiseks kasutatakse Zeisel–Vieböck–Schwappachi meetodit. Metoksüülrühma sisaldav ühend reageerib vesinikjoodhappega ja tekib jodometaan. Viimane destilleeritakse ja kogutakse broomivees, mis vahetab välja joodi. Tekkiv joodmonobromiid oksüdeeritakse jodaadiks ja liias olev broom eemaldatakse ($E^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = +1,1 \text{ V}$).

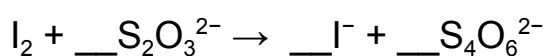
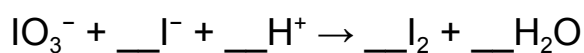
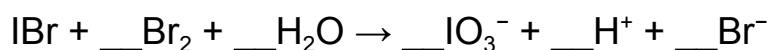
a) Valige hape, millega saab lahusest eraldada broomi.

- metaanhape ($E^\circ(\text{CO}_2/\text{HCOOH}) = -0,1 \text{ V}$)
 kloorishape ($E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) = +1,2 \text{ V}$)
 vesinikfluoriidhape ($E^\circ(\text{F}_2/2\text{HF}) = +3,0 \text{ V}$)

Jodaati töödeldakse välisallikast lisatava jodiidiga, et saada jood, mille saab tagasi redutseerida jodiidiks. Reaktsioonide jada saab korrata, et mitmekordistada ühe algse proovis olnud metoksüülrühma ja selle kohta tekkivate jodiidioonide suhet.



b) Tasakaalustage allolevad reaktsioonid.



c) Näidake, et pärast ühte kordustsüklit tekib ühe proovis olnud metoksüülrühma kohta 6 jodiidiooni.

d) Väikseim ruumala 0,1000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahust, mida saab kvantitatiivselt tiitrimisel määrata, on üks tilk (umbes $0,03 \text{ cm}^3$). Hinnake, mis on vähim teoreetiline kordustsüklite arv, mis on vaja läbida, et 10 g proovis tuvastada üksikut R-O-CH₃ molekuli.

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

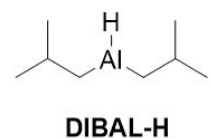
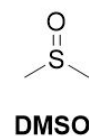
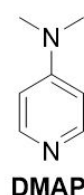
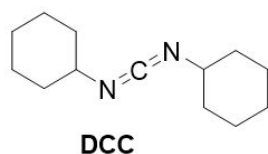
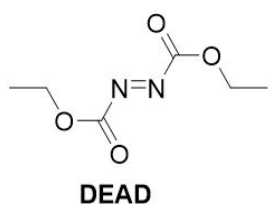
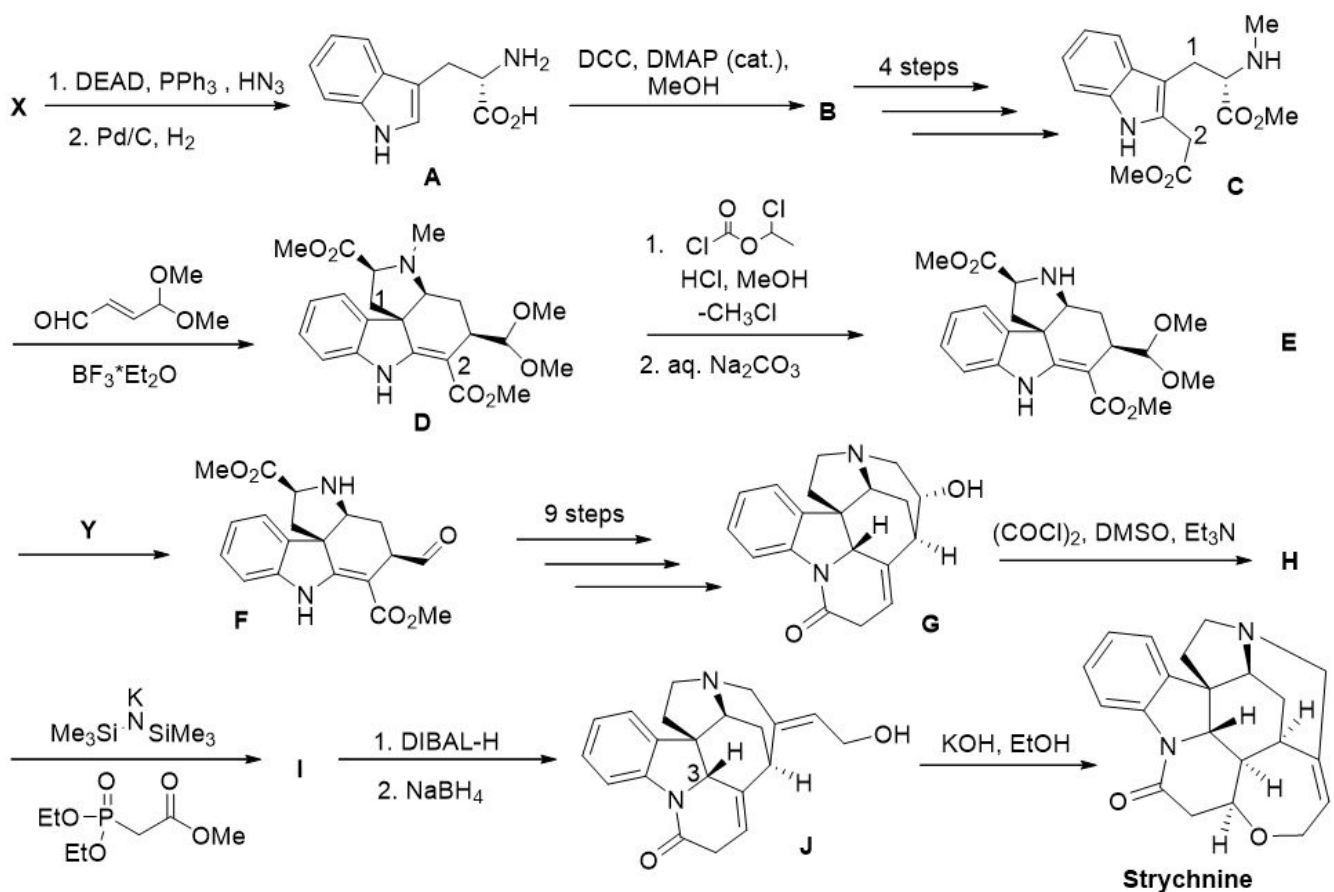
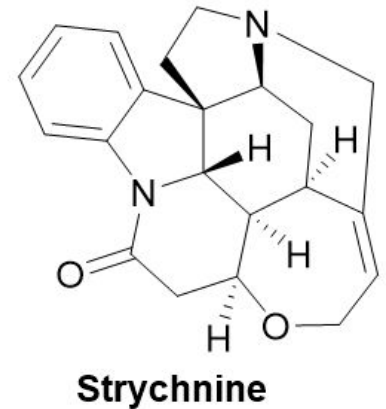
Ligniinis olevad metoksüülrühmad tuvastati Zeisel–Vieböck–Schwappachi meetodil. Pärnast tehtud proovi (0,100 g) analüüsimiseks kulus 11,60 cm³ Na₂S₂O₃ lahust (0,1000 M), et tiitrida proovist tekkinud I₂ (pärast ühte Zeisel–Vieböck–Schwappachi kordustsükli).

e) Arvutage CH₃O massiprotsent pärnapuust proovis.

Ülesanne 5. Parem mitte süüa

10 punkti

Strükniin on väga toksiline, mõru kristalliline alkaloid, mida kasutatakse pestitsiidina, et tappa väikseid selgroogseid nagu linnud ja närilised. Looduses leidub seda kemikaali *Strychnos nux-vomica* puus. Orgaanilises keemias kasutatakse enantiomeerselt puhast strükniini teiste orgaaniliste molekulide ratseemiliste segude enantiomeerideks eraldamiseks. Kuna strükniini molekul on keeruline, tal on farmakoloogilised toimed ja tema järele on kõrge nõudlus, otsivad sünteetilised keemikud juba aastaid erinevaid võimalusi selle sünteesimiseks. Antud ülesandes on toodud üks seni leitud lühematest strükniini sünteesiskeemidest.



Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

a) Joonistage ühendi **X** struktuur, näidates ära ka stereokeemia. Märkige stereotsenter(id), kasutades *R/S* nomenklatuuri.

b) Joonistage ühendi **B** struktuur. Reaktsioonil **A** → **B** konverteeritakse reagent DCC üheks teiseks aineks. Joonistage ka selle struktuur.

c) Ühendi **D** tekkereaktsioonis toimub BF_3 seondumine küllastumata aldehüüdi karbonüülrühmale, kuid mehhanismis ei pea seda ära näitama. Reaktsiooni ajal esineb ka [1,5]-hüdriidnihe. Kaks nummerdatud süsinikuaatomit ühendite **C** ja **D** struktuurides viitavad nende aatomite positsioonidele ühendites (enne ja pärast reaktsiooni). Joonistage ühendi **D** tekke reaktsioonimehhanism.

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

d) Pärast amiini demetüleerimist (**D** → **E**) tekib vaheühend **D1**, mis pärast töötlemist Na_2CO_3 vesilahusega annab ühendi **E**. Joonistage etapi **D** → **D1** detailne reaktsioonimehhanism. Tuvastage ühend **D1**. Pidage meeles, et klorometaan on selle reaktsiooni kõrvalprodukt.

e) Millist(eid) reagenti(e) **Y** on vaja atsetaali hüdrolyüsiks?

f) Joonistage ühendite **H** ja **I** struktuurid, näidates ära ka stereokeemia.

H	I

g) Reaktsiooni **H** → **I** kutsutakse Horner-Wadsworth-Emmons'i reaktsiooniks. Joonistage peamise *in situ* (otse reaktsioonisegus) tekkiva nukleofiilse vaheühendi struktuur, mis reageerib ühendiga **H**.

--

h) Reaktsioonis **H** → **I** tekib tegelikult kaks saadust. Üks neist on ühend **I** ja teine on kõrvalsaadus **I***. Joonistage ühendi **I*** struktuur.

--

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

i) Joonistage sellise ühendi struktuur, mis saadaks teoreetiliselt ühendist I, kui DIBAL-H/NaBH₄ redutseeriva süsteemi asemel kasutataks LiAlH₄.

j) Milline on ühendis J oleva number 3-ga märgitud süsinikuaatomi stereokeemia? Tõmmake õigele vastusele ring ümber.

R

S

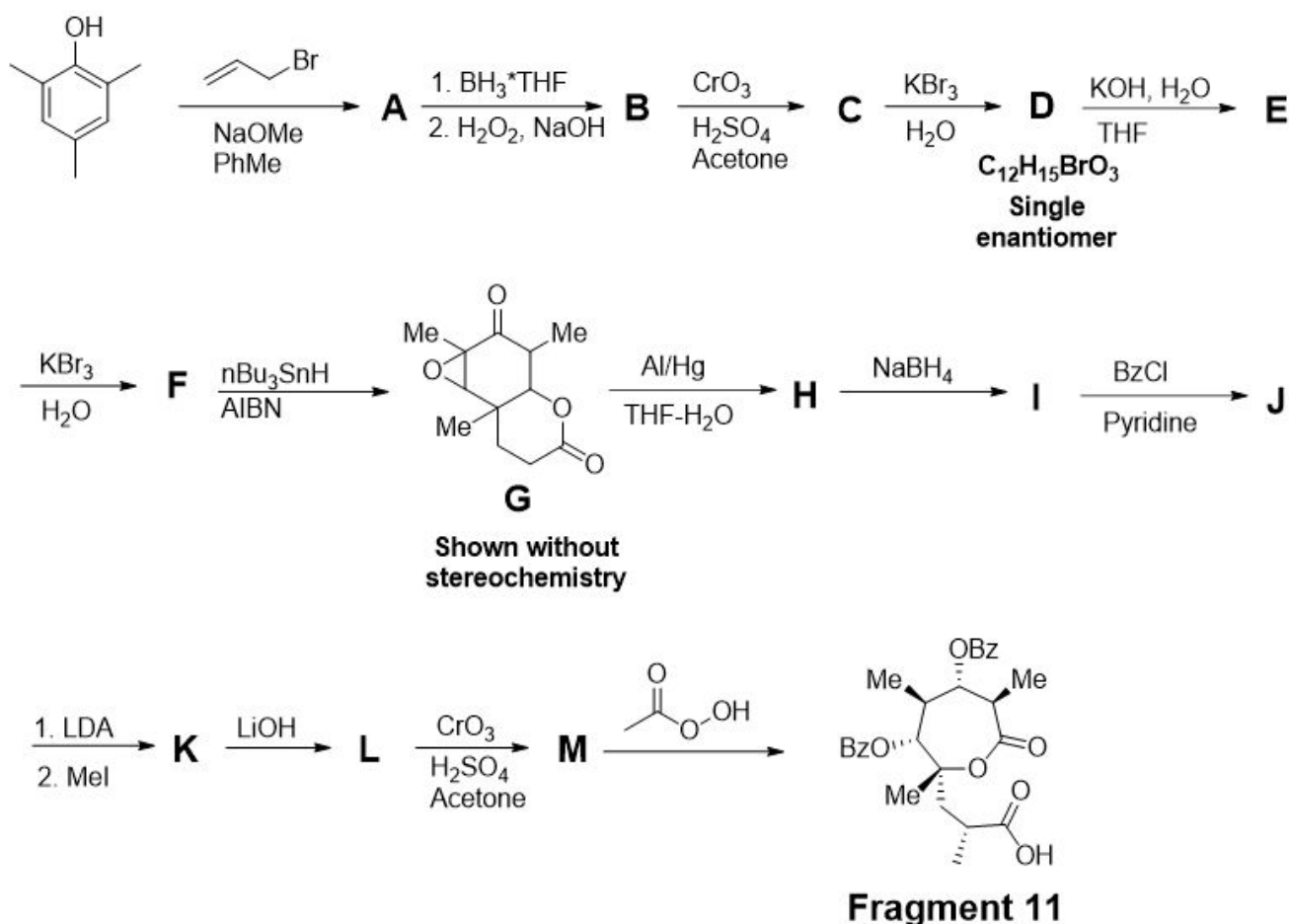
k) Milline omadus on **strükniinil**? Tõmmake õigele vastusele ring ümber.

- a) happeline
- b) aluseline
- c) amfoteerne
- d) ei ükski neist

Ülesanne 6. *Erythronolide B* süntees

12 punkti

Looduslike ühendite süntees on oluline osa orgaanilisest keemiast. Nendel ühenditel on tavaliselt kõrge bioloogiline aktiivsus, mistõttu on nad väga huvipakkuvad meditsiini vaatenurgast. Kuid nende molekulide süntees ei ole lihtne, sest neil kipub olema palju stereotsentreid ja erinevaid funktsionaalrühmi (tänu millele on nad omakorda väga selektiivsed ja head potentsiaalsed ravimid). Üks selline ühend on *Erythronolide B*, antibiootikumi erütromüsiin biokeemiline eelühend. Mitmed kuulsad keemikud nagu Woodward, Evans, Carreira, Hoffmann ja Danishefsky on suutnud seda sünteesida. Järgnevalt arutame aga Elias Corey sünteesimeetodit *Erythronolide B* saamiseks. Siin on ära toodud vaid sünteesi esimene osa, millele on Corey andnud nime **Fragment 11**.



Ühendid **A** ja **B** on mittearomaatsed mesoühendid. Kuigi ühend **D** saadakse algul ratseemilise seguna, puhastatakse ta üheks enantiomeeriks. Üleminekul **F** \rightarrow **G** toimub stereokeemia inversioon reaktsioonitsentris, aga üleminekul **G** \rightarrow **H** stereokeemia reaktsioonitsentris jääb samaks.

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

a) Joonistage ühendite **A–M** struktuurid. Ühendite **D–M** puhul näidake ära ka stereokeemia (*R*- ja *S*-isomeeria määramine ei ole vajalik).

A	B
C	D
E	F
G	H

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

I	J
K	L
M	

Õpilase kood:	1	8		
---------------	---	---	--	--

b) Joonistage ülemineku **M** → **Fragment 11** reaktsioonimehhanism. Joonis võib olla skemaatiline seni, kuni on ära näidatud kõik vajalikud kohad, mis toovad välja reaktsiooni selektiivsuse.

