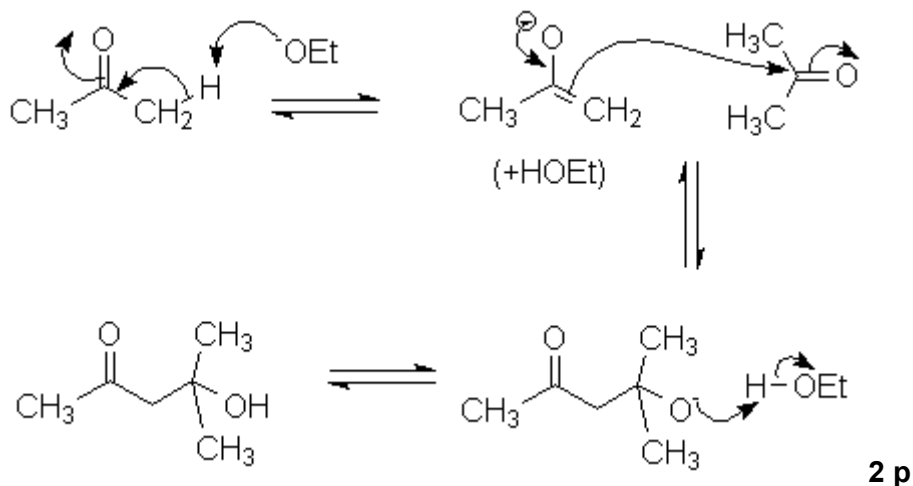


Lahendus

Ülesanne 1. Ülesanne on ehitatud [Claydeni materjali peale \(lk 690\)](#).

a)



b)

- i) $k_1 \cdot [\text{Ace}] \cdot [\text{OH}^-]$ **1 p**
- ii) $k_2 \cdot [\text{Ace}] \cdot [\text{Enolaat ion}] = k_2 \cdot K_1 \cdot [\text{Ace}]^2 \cdot [\text{OH}^-] = k_2' \cdot [\text{Ace}]^2 \cdot [\text{OH}^-]$, kus K_1 on esimese sammu tasakaalukonstant ja k_2 ja k_2' esimese sammu kiiruskonstant ja näiline kiiruskonstant. **2 p**

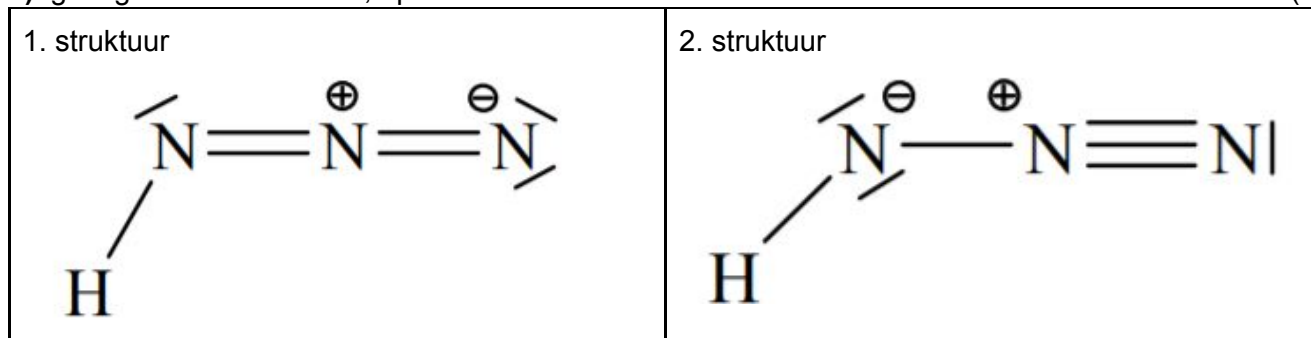
c)

- Acetone $\text{pK}_a = 19$
- $K_1 = 10^{-(\text{pK}_a(\text{Ace}) - \text{pK}_a(\text{Base}))}$ **1 p**
- Kiirus = $k_2 \cdot K_1 \cdot [\text{Ace}]^2 \cdot [\text{OH}^-]$, seega mida suurem on K_1 , seda kiirem on reaktsioon **0,5 p**
- LiNH_2 $\text{pK}_a = 36$
- $K_1(\text{LiNH}_2) = 10^{17}$ **0,5 p**
- NaOCH_3 $\text{pK}_a \sim 17$
- $K_1(\text{NaOCH}_3) = 10^{-2}$ **0,5 p**
- Ehk siis LiNH_2 -ga toimub reaktsioon kiiremini. **0,5 p**

Ülesanne 2

a) Iga õige struktuuri eest 0,5 p

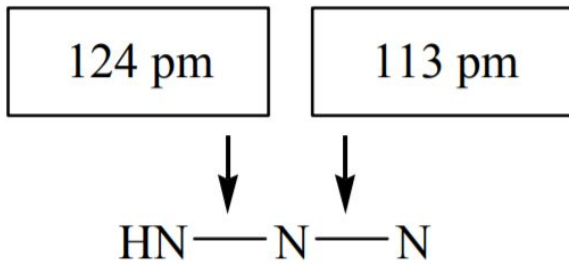
(1)



H–N–N nurk: 120 °	H–N–N nurk: 109,5 °
-------------------	---------------------

b) ~115 ° (0,5)

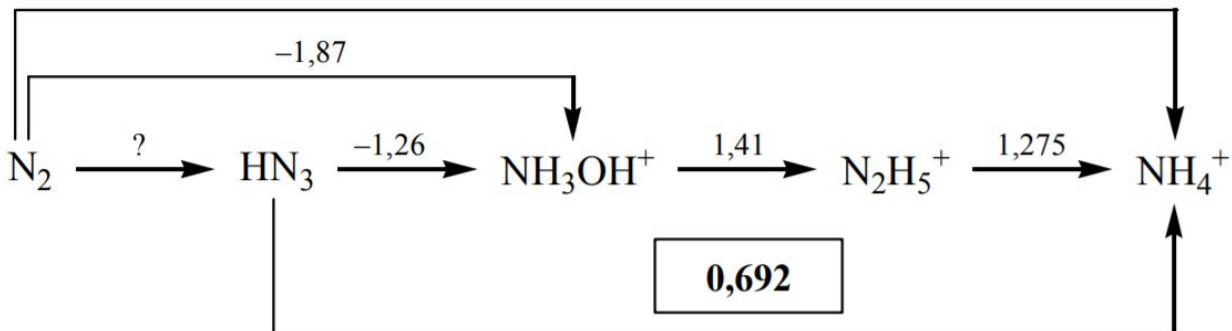
c) Struktuuridest näeme, et HN–N sideme kordsus on umbes 1,5 aga teise N–N sideme aste on umbes 2,5. Mida suurem on sideme aste, seda lühem on tema pikkus. (0,5)



d) lga õigesti leitud väärtuse eest 0,5 p. (1)

pH = 0

0,272



Ühe lämmastikuaatomi jaoks on esimene arvutus:

$$E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_4^+) = \frac{1 \cdot (-1,87) + 1 \cdot 1,41 + 1 \cdot 1,275}{1 + 1 + 1} = 0,272 \text{ V}$$

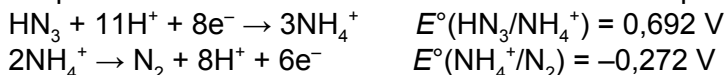
Pidades silmas HN₃-s oleva lämmastikuaatomi oksüdatsiooniastet -1/3, saame 3 lämmastikuaatomi jaoks:

$$E^\circ(\text{HN}_3/\text{NH}_4^+) = \frac{2 \cdot (-1,26) + 3 \cdot 1,41 + 3 \cdot 1,275}{2 + 3 + 3} = 0,692 \text{ V}$$

e) $E^\circ(\text{N}_2/\text{HN}_3) = \frac{(1+2) \cdot (-1,87) - 2 \cdot (-1,26)}{1} = -3,09 \text{ V}$ (0,5)

f) Võttes arvesse punktis e) arvatud potentsiaali on vesinikasiid happelises keskkonnas tugevam redutseerija kui leelismetallid. (0,5)

g) Toodud poolreaktsiooni saame avaldada läbi kahe teise poolreaktsiooni:



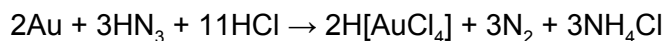
Olla tähelepanelik, et joonisel on toodud $E^\circ(\text{NH}_4^+/\text{N}_2)$ vastupidises suunas, mistõttu tuleb arvestada märki. Järelikult saame potentsiaaliks:

$$E^\circ(\text{HN}_3/\text{NH}_4^+, \text{N}_2) = \frac{8 \cdot 0,692 + 6 \cdot (-0,272)}{2} = 1,95 \text{ V} \quad (0,5)$$

h) $4\text{HN}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{N}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{N}_3$ (0,5)

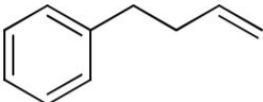
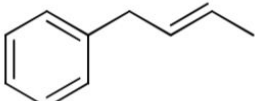
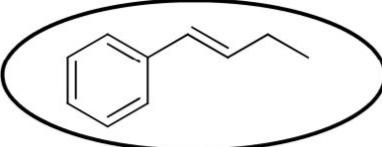
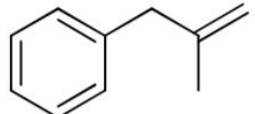
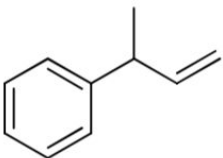
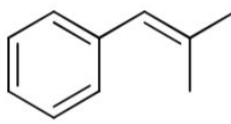
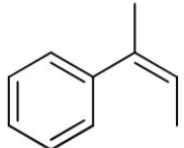
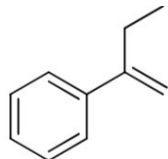
i) Eelmistes küsimustes oleme leidnud, et vesinikasiid võib käituda oksüdeerijana kahel moel. Ta redutseerub täielikult ammooniumioonideks (sel juhul $E^\circ = 0,692 \text{ V}$) või tekivad ammooniumioonid ja lämmastik (sel juhul $E^\circ = 1,95 \text{ V}$). Selleks, et kuld lahustuks ja tekiks $[\text{AuCl}_4]^-$, oksüdeeriv potentsiaal

peab olema suurem kui 1,00 V. Seega peavad kulla lahustumisel tekkima nii ammoonium kui lämmastik:



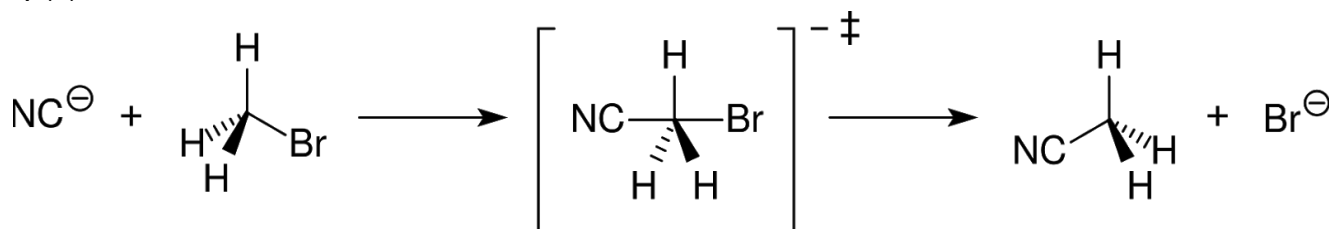
(1)

Ülesanne 3. (9 p, iga rida 1 p + A nimetus)

Struktuurivalem	Isomeer (E või Z)	Konjugeeritud side	Metüülrühm
			
	E		X
 (E)-but-1-een-1-üülbenseen	E	X	X
			X
			X
		X	
	Z	X	
		X	X

Ülesanne 4.

a) (1)



b) (4)

$$\ln \frac{k_1}{k_2} \frac{4\pi RT}{h\sqrt{kN_A N_A}} = \sqrt{\frac{12+M+2}{M+2}} - \sqrt{\frac{12+M}{M}}$$
$$M = 16 \text{ g/mol}$$

c) (1)

$$\tilde{\nu} = 2145 \text{ cm}^{-1}$$

d) (1)

For the 2+2 mechanism, for a rate determining ring expansion, only one carbon of the substrate should display a significant KIE, not both. Nearly equivalent KIE on each carbon supports 3+2 mechanism.

Ülesanne 5.

a) CO_2 , H_2O ja NH_4^+ või NH_3 (1,5)

b) Keemistemperatuuri tõstja ja katalüsaator. (1)

c) $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_{3(g)}$ (0,5)

d) $\text{NH}_4^+ + \text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{NH}_4^+$ (0,5)

e) $\text{B}(\text{OH})_4^- + \text{HCl} = \text{B}(\text{OH})_3 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (0,5)

f) $\%(\text{valged}) = 14,0 \text{ g/mol} \cdot 0,02650 \text{ ml} \cdot 0,1000 \text{ M} \cdot 6,38/5,1525 \text{ g} \cdot 100 = 4,60$ (1)

Ülesanne 6.

a) $2 \text{KMnO}_4 + 10 \text{KI} + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{MnSO}_4 + 6 \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{I}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (1)

b) $2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KOH}$ (1)

c) $\text{CuS} + 8 \text{HNO}_3(\text{konts.}) = \text{CuSO}_4 + 8 \text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (1)

d) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ (1)

e) $9 \text{SnCl}_2 + 2 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 28 \text{HCl} = 9 \text{SnCl}_4 + 2 \text{CrCl}_3 + 4 \text{KCl} + 14 \text{H}_2\text{O}$ (1)

f) $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (1)

g) $2 \text{KNO}_2 + 2 \text{KI} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{NO} + \text{I}_2 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (1)

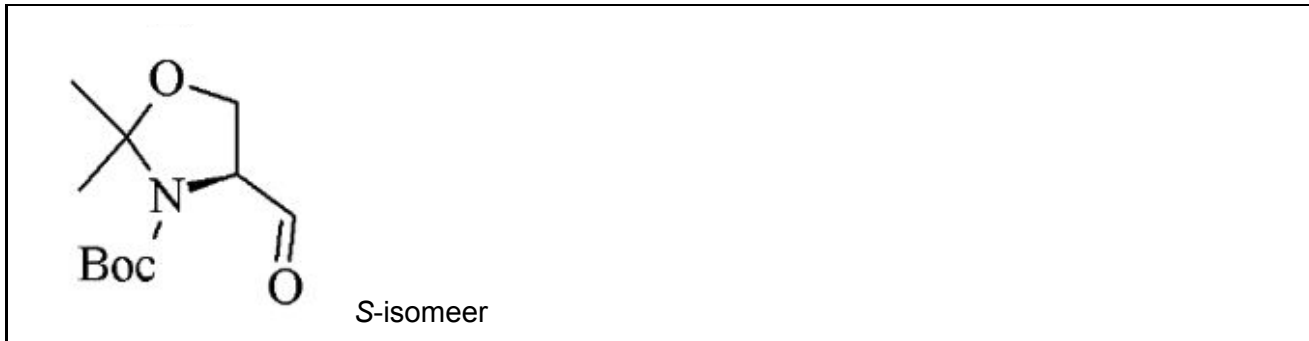
h) $5 \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KMnO}_4 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (1)

i) $12 \text{KI} + 13 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 6 \text{K}_2\text{CO}_3 + 26 \text{H}_2 + 4 \text{CHI}_3$ (2)

j) $88 \text{H}_2 + 15 \text{Ca}(\text{CN})_2 + 6 \text{NaAlF}_4 + 10 \text{FeSO}_4 + 3 \text{MgSiO}_3 + 6 \text{KI} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + 6 \text{PbCrO}_4 + 12 \text{BrCl} + 3 \text{CF}_2\text{Cl}_2 + 20 \text{SO}_2 = 6 \text{PbBr}_2 + 6 \text{CrCl}_3 + 3 \text{MgCO}_3 + 6 \text{KAl}(\text{OH})_4 + 10 \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 2 \text{PI}_3 + 3 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 15 \text{CaF}_2 + 79 \text{H}_2\text{O}$ (2)

Ülesanne 7. Alkaloidi süntees (12 p)

a) Tähistage ühendis **B** kiraalne tsepter tärniga. Määrake, kas **B** on *R*- või *S*-isomeer. (0,5)



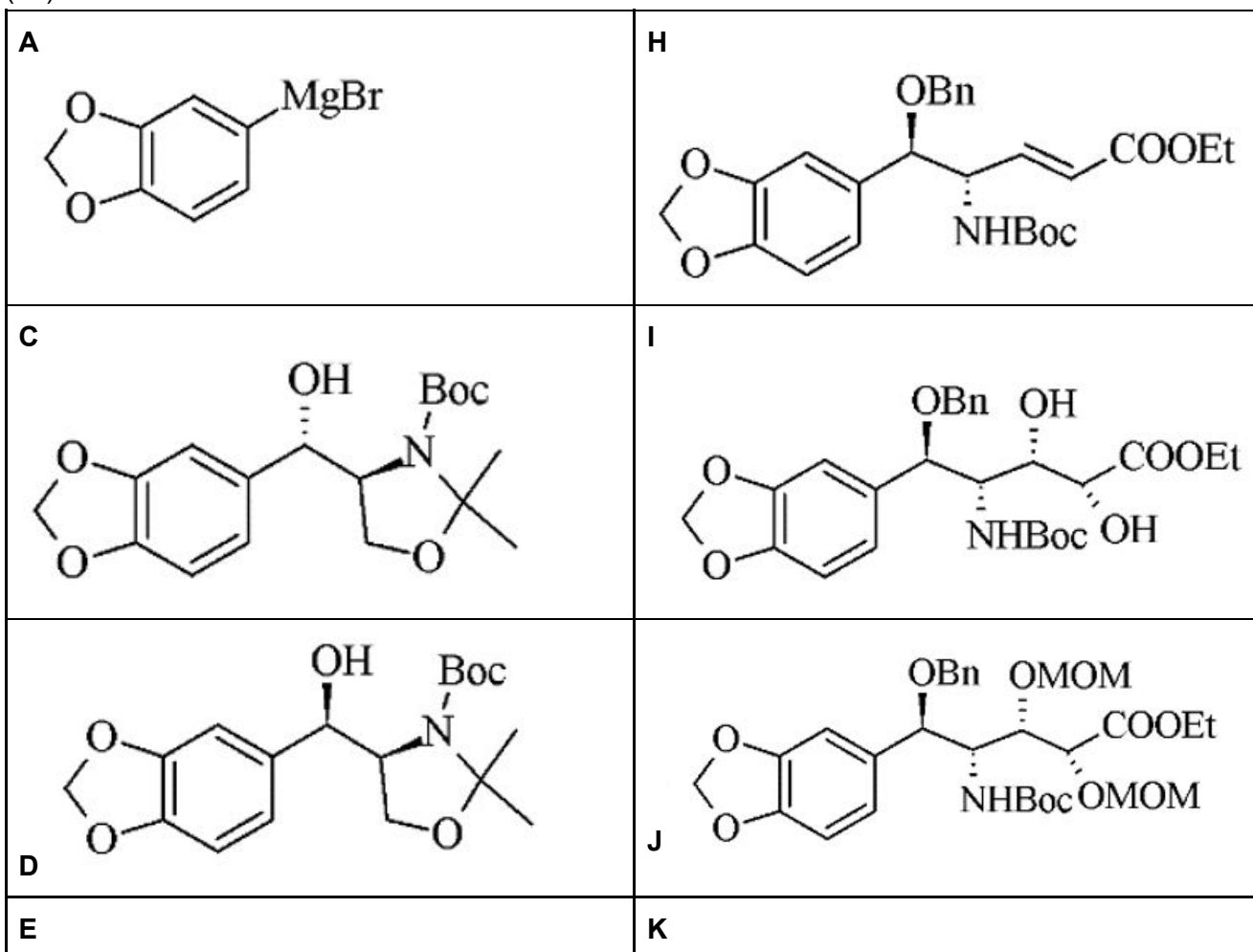
b) Mida tähistab + (+)-lükoritsidiini ja 3-*epi*-(+)-lükoritsidiini nimetustes? (0,5)

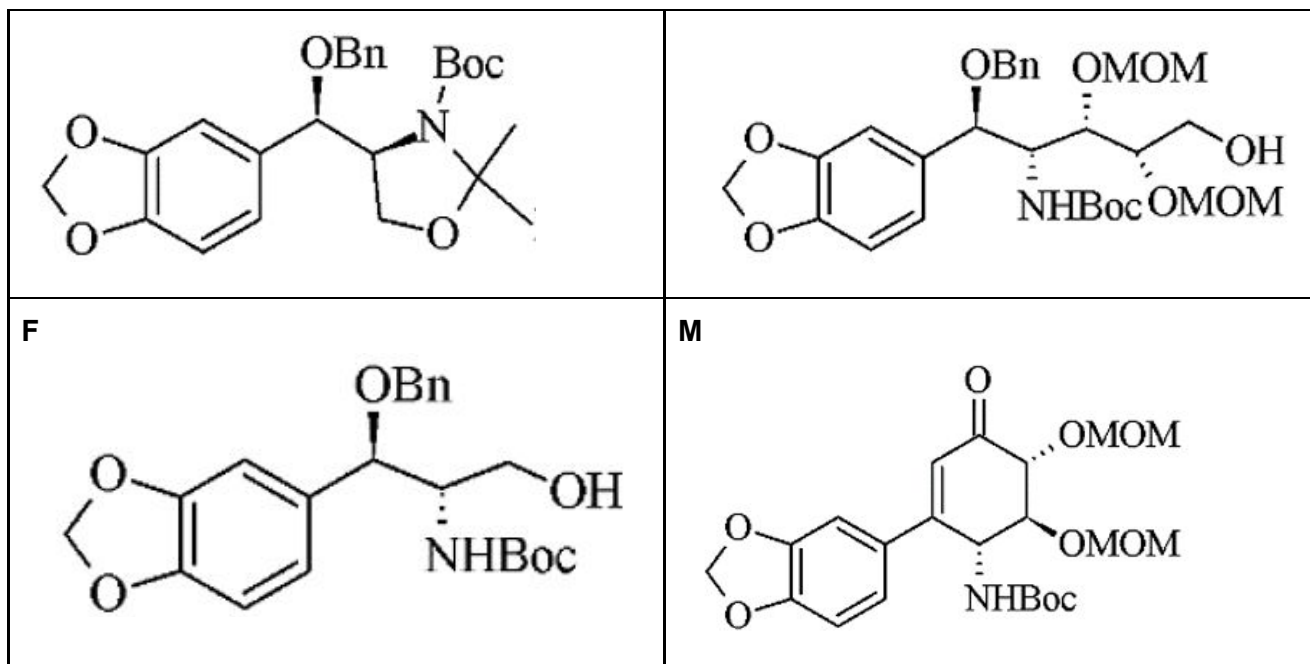
Nende ühendite lahused pööravad lineaarselt polariseeritud valguse polarisatsioonitasapinda kellaosuti liikumise suunas.

c) Kas **C** ja **D** on enantiomeerid või diastereomeerid? (0,5)

diastereomeerid

d) Joonistage **A**, **C**, **D**, **E**, **F**, **H**, **I**, **J**, **K** ja **M** struktuurivalemid, märkides ka korrektse stereokeemia. (10)





e) Millist tüüpi reaktsiooni käigus moodustub tsükliline ühend **M**? (0,5)

Aldoolkondensatsiooni käigus